

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. И. Н. Назаров, акад. А. И. Некрасов, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

24-й ГОД ИЗДАНИЯ

1956

ТОМ 109, № 2

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

МАТЕМАТИКА

- Ю. Е. Аленыцын. К теории однолистных функций и функций Бибераха—Эйленберга 247
- М. И. Грабарь. О замене времени в динамических системах 250
- И. И. Данилюк. Об общей эллиптической системе первого порядка и об автоморфных квазианалитических функциях на поверхностях 253
- К. В. Задирака. О системе нелинейных дифференциальных уравнений, содержащей малый параметр при некоторых производных 256
- В. К. Коробков. Реализация симметрических функций в классе Π -схем 260
- А. И. Мальцев. Подпрямые произведения моделей 264
- В. П. Маслов. Теория возмущений при переходе от дискретного спектра к непрерывному 267

ГИДРОМЕХАНИКА

- В. П. Коробейников. Задача о сильном точечном взрыве в газе при нулевом градиенте температуры 271

ГИДРАВЛИКА

- А. К. Ананян. О распределении мутности в потоке с поперечной циркуляцией 275

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

- Г. А. Мартынов. О решении обратной задачи Стефана для полупространства при линейном законе движения границы фаз 279

ФИЗИКА

- А. Г. Зимин и Н. М. Яшин. О квадрупольном моменте ядра U^{233} 283
- А. Л. Картужанский. О перегруппировке скрытого изображения при фотографическом действии ионизирующих частиц 285
- Ю. Н. Рябинин. Сублимация кристаллической решетки под действием сильной ударной волны 289
- А. С. Черкасов, В. А. Молчанов, Т. М. Вембер и К. Г. Волдайкина. Длительность флуоресценции мезопроизводных антрацена 292

| | |
|---|-----|
| Т. П. Торопова. О разделении составляющих ослабления света земной атмосферой | 295 |
| А. И. Фельзенбаум. Обобщение теории Экмана на случай неравномерного ветра и произвольного рельефа дна замкнутого моря | 299 |

БИОФИЗИКА

| | |
|---|-----|
| П. Ф. Минаев и А. А. Слепов. Влияние локального рентгеновского облучения нервной системы на состав периферической крови | 303 |
|---|-----|

ХИМИЯ

| | |
|--|-----|
| Я. Л. Гольдфарб, Б. П. Фабричный и И. Ф. Шалавина. Новый общий метод получения аминокислот алифатического ряда | 305 |
| Гильм Камай и Н. А. Чадаева. Действие галоидангидридов и ангидрида уксусной кислоты на гликолевые эфиры фениларсинистой кислоты | 309 |
| М. Я. Крафт и В. В. Катышкина. Реакции в системах карбоновая кислота — хлористый тионил. Новый тип катионного катализа | 312 |
| Д. Н. Курсанов и З. Н. Парнес. О реакции водородного обмена циклопентадиена | 315 |
| В. К. Кусков и Л. П. Юрева. Получение сложных эфиров и оксикетонов ацилированием фенолятов алюминия и арилборатов | 319 |
| Т. А. Кухаренко и Т. Е. Введенская. Исчерпывающее расщепление гуминовых кислот землистого бурого угля металлическим натрием в жидком аммиаке | 322 |
| Г. М. Панченков, З. В. Грязнова и В. М. Емельянова. Изучение крекинга кумола на дейтерированном алюмосиликатном катализаторе | 325 |
| К. Т. Порошин, К. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин. О взаимопревращениях дипептидов и их ангидридов | 329 |
| А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин и Л. С. Поваров. Синтез кремнеорганических соединений типа бис(тетралкилдисиланметан)диоксида | 332 |
| С. В. Цукерман и В. Ф. Любомудров. Синтез γ -оксикалкаминитрилов | 336 |
| З. А. Шабарова и М. А. Прокофьев. Аминоацильные производные нуклеозидов. Синтез N_6 -аминоацильных производных 3- β -d-глюкопиранозилцитозина | 340 |
| М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев и Н. В. Комаров. Исследования в области синтеза и превращений неопределенных кремнеорганических соединений. Синтез кремнеорганических гликолей диацетиленового ряда | 344 |

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|---|-----|
| Е. А. Галашин и В. М. Татевский. К явлениям фотографического обращения. Фотографическое обращение при одновременном действии длинноволнового и коротковолнового света на фотослой | 347 |
| Д. П. Добычин и Т. Ф. Целлинская. К вопросу об удельной каталитической активности алюмосиликатов | 351 |

БИОХИМИЯ

| | |
|--|-----|
| С. Д. Балаховский и Н. Н. Дроздова. К вопросу о механизме действия каротиноидов (витамин А, ретинен и медь) | 355 |
| И. С. Лукомская. Расщепление изомальтозы в животных тканях | 358 |
| Б. А. Рубин и М. Е. Ладыгина. О некоторых особенностях цитохромоксидазы растений | 361 |
| Г. К. Шипицина и О. С. Емельянова. О зависимости между химическим составом специфических веществ туляремийного микроба и вирулентностью культуры | 365 |

ГЕОЛОГИЯ

| | |
|---|-----|
| Б. В. Виноградов и В. П. Мирошниченко. Проявление новейших тектонических движений в ландшафтах глинистых равнин | 369 |
| В. А. Калужный. К характеристике петрографической провинции Тимана | 373 |
| В. Н. Логинова. О некоторых особенностях кыновских аргиллитов в Татарской АССР и прилегающих к ней районах | 377 |

ГИСТОЛОГИЯ

| | |
|--|-----|
| Л. Б. Левинсон и Е. В. Ананова. Нуклеиновые кислоты в моторных клетках спинного мозга и чувствительных клетках спинального ганглия на некоторых стадиях развития эмбриона курицы | 381 |
| М. Я. Субботин. О витальном окрашивании аллантоидной и желточной плацент у грызунов | 384 |

| | |
|--|-----|
| Л. Д. Андриевская и Б. М. Медников. Глубоководные организмы в питании лососей рода <i>Oncorhynchus</i> | 387 |
| А. А. Максимов. Географическое распространение и ландшафтно-экологическая структура ареала водяной крысы | 389 |

ГИДРОБИОЛОГИЯ

| | |
|---|-----|
| Н. Н. Романова. Многолетние изменения биомассы высших ракообразных Северного Каспия | 393 |
|---|-----|

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

| | |
|---|-----|
| Г. В. Заблуда и М. И. Простева. О передвижении поглощенного листьями радиоактивного фосфора в кустящихся растениях ячменя | 397 |
| Л. И. Орел и Г. Б. Самородова-Бианки. Содержание каротиноидов и процесс оплодотворения в гинецеях разного возраста у томата и картофеля | 400 |

ЗООЛОГИЯ

| | |
|---|-----|
| А. К. Гейнрих. О сезонных расах у веслоногого рачка <i>Calanus tonsus</i> в Беринговом море | 403 |
|---|-----|

ФИЗИОЛОГИЯ

| | |
|---|-----|
| Е. Б. Бабский и В. Л. Карпман. Соотношения между временем сокращения желудочков сердца и сердечным ритмом | 407 |
| Н. П. Лебкова. Стимуляция перехода в нерестное состояние самцов и самок речной миноги (<i>Lampetra fluviatilis</i>) в результате инъекции гипофиза сазана | 411 |
| Л. В. Лобанова. Двигательная активность собак при последовательном выключении периферических концов трех дистантных анализаторов | 413 |
| З. В. Усова. Некоторые результаты испытания действия ДДТ и гексахлорана на мошек (сем. Simuliidae) в лабораторных условиях и в природе | 417 |

ЭМБРИОЛОГИЯ

| | |
|---|-----|
| Ю. С. Бочаров. Развитие слоев эпидермиса человека и частичная их редукция | 421 |
|---|-----|

CONTENTS

MATHEMATICS

Pages

| | |
|--|-----|
| Iu. E. Alenitsyn. A contribution to the theory of schlicht-functions and Biberbach—Eilenberg functions | 247 |
| M. I. Grabar. On substitution for time in dynamical systems | 250 |
| I. I. Daniluk. On the general elliptical system of the first order and on automorphous quasianalytical functions upon surfaces | 253 |
| K. V. Zadiraka. On a system of non-linear differential equations, containing a small parameter in certain derivatives | 256 |
| V. K. Korobkov. Realization of symmetric functions in the class of Π -circuits | 260 |
| A. Malcev. Subdirect unions of models | 264 |
| V. P. Maslov. Perturbation theory for the transition from discrete spectrum to continuous spectrum | 267 |

FLUID MECHANICS

| | |
|--|-----|
| V. P. Korobeinikov. The problem of a strong point explosion in a gas when the temperature gradient is zero | 271 |
|--|-----|

HYDRAULICS

| | |
|---|-----|
| A. K. Ananian. On the distribution of turbidity in a flow with transverse circulation | 275 |
|---|-----|

MATHEMATICAL PHYSICS

| | |
|---|------|
| G. A. Martynov. On the solution of Stephan's reverse problem for the semi-space when the phase boundary moves according to a linear law | 279 |
| | 243. |

| | |
|---|-----|
| A. G. Zimin and N. M. Yashin. On the quadrupole moment of the U^{233} nucleus . . . | 283 |
| A. L. Kartuzhansky. On the latent image regrouping due to the photographic action of ionizing particles . . . | 285 |
| Yu. N. Rjabinin. The sublimation of the crystal lattice under the action of a strong chock wave . . . | 289 |
| A. S. Cherkasov, V. A. Molchanov, T. M. Vember and K. G. Voldaikina. The duration of fluorescence for mesoderivatives of anthracene . . . | 292 |

GEOPHYSICS

| | |
|---|-----|
| T. P. Toropova. On a separate consideration of the various components in the attenuation of light by the atmosphere of the earth . . . | 295 |
| A. I. Felsenbaum. An extension of Ekman's theory to the case of a non-uniform wind and an arbitrary bottom relief in a closed sea . . . | 299 |

BIOPHYSICS

| | |
|--|-----|
| P. F. Minaev and A. A. Slepov. Effect of the local rentgenisation of the central nervous system upon the morphology of the blood . . . | 303 |
|--|-----|

CHEMISTRY

| | |
|--|-----|
| Ya. L. Goldfarb, B. P. Fabrichnyi and I. F. Shalavina. A new general method of preparing aliphatic aminoacids . . . | 305 |
| Gilm Kamay and N. A. Chadaeva. The action of halogen anhydrides and acetic anhydride on the glycol ethers of phenylarsinic acid . . . | 309 |
| M. J. Kraft and V. V. Katyshkina. Reactions in carboxylic acid — thionyl chloride systems. New type of cationic catalysis . . . | 312 |
| D. N. Kursanov and Z. N. Parnes. Hydrogen exchange of cyclopentadiene . . . | 315 |
| V. K. Kuskov and L. P. Iurieva. The production of esters and oxyketones by the acylation of aluminium phenolates and arylborates . . . | 319 |
| T. A. Kukhareno and T. E. Vvedenskaya. A thorough splitting of brown coal humic acids by metallic sodium in liquid ammonia . . . | 322 |
| G. M. Panchenkov, Z. V. Griaznova and V. M. Emelianova. An investigation of the cracking of cumene on an aluminium silicate catalyst enriched with deuterium . . . | 325 |
| K. T. Poroshin, K. D. Kozarenko and Iu. I. Khurgin. On mutual transformations of dipeptides and their anhydrides . . . | 329 |
| A. V. Topchiev, N. S. Nametkin and L. S. Povarov. The synthesis of organosilicon compounds of the bis(tetraalkyldisilanomethane)cyclodioxide type . . . | 332 |
| S. V. Zuckerman and V. F. Lubomudrov. The synthesis of γ -oxyalkylamino-nitrils . . . | 336 |
| Z. A. Shabarova and M. A. Prokofiev. Aminoacyl derivatives of nucleosides. The synthesis of N_6 -aminoacyl derivatives of 3- β - <i>D</i> -glucopyranosylcytosine . . . | 340 |
| M. F. Shostakovskiy, I. A. Shikhiev and N. V. Komarov. Inquiries into the synthesis and transformations of unsaturated organosilicon compounds. The synthesis of organosilicon glycols of the diacetylene series . . . | 344 |

PHYSICAL CHEMISTRY

| | |
|--|-----|
| E. A. Galashin and V. M. Tatevsky. On photographic reversion phenomena. Photographic reversion when long wave and short wave light are acting simultaneously on the photographic layer . . . | 347 |
| D. P. Dobychin and T. F. Tsellinskaya. On the specific catalytic activity of aluminium silicates . . . | 351 |

BIOCHEMISTRY

| | |
|---|-----|
| S. D. Balakhovsky and N. N. Drozdova. On the mechanism of the action of carotenoides (vitamine A, retinene and copper) . . . | 355 |
| I. S. Lukomskaya. Hydrolysis of isomaltose by animal tissues . . . | 358 |
| B. A. Rubin and M. E. Ladyguina. On certain characters of plant cytochromoxidase . . . | 361 |
| G. K. Shipitzina and O. S. Emelianova. On the correlation between the chemical structure of the specific substance of <i>Bacterium tularense</i> and the virulence of its culture . . . | 365 |

GEOLOGY

Pages

- B. V. Vinogradov and V. P. Miroshnichenko. Evidence of the present-day movements in the landscapes of silt planes 369
- V. A. Kaliuzhny. A description of the Timan petrographic province 373
- V. N. Loguinova. On certain peculiarities of the Kynov argillites from the Tatar ASSR and adjacent regions 377

HISTOLOGY

- L. B. Levinson and E. V. Ananova. Nucleic acids in motor cells of the spinal cord and in sensory cells of the spinal ganglion at certain development stages of a chicken embryo 381
- M. J. Subbotin. On the vital staining of allantois and yolk placentas in Rodentia 384

ECOLOGY

- L. D. Andrievskaya and B. M. Mednikov. The rôle of deep-sea organisms in the nutrition of *Oncorhynchus* 387
- A. A. Maximov. The geographic distribution and the landscape-ecological structure of the area of occupation of *Arvicola terrestris* L. 389

HYDROBIOLOGY

- N. N. Romanova. Variations of the biomass of higher Crustacea in the northern Caspian Sea, as observed in the course of several years 393

PLANT PHYSIOLOGY

- G. V. Zabluda and M. I. Prosteva. On the migration of radioactive phosphorus absorbed by leaves in tillering oat plants 397
- L. I. Orel and G. B. Samorodova-Bianki. Content of carotinoids and the fertilization process in gynaecea of different age in tomato and potato plants 400

ZOOLOGY

- A. K. Heinrich. On seasonal races in *Calanus tonsus* in the Bering Sea 403

PHYSIOLOGY

- E. B. Babsky and V. L. Carpman. The relation between the time of ventricle contraction and cardiac rhythm 407
- N. P. Lebkova. The stimulation of the spawning condition in the male and female *Lampetra fluviatilis* by the injection of the hypophysis of *Cyprinus carpio* L. 411
- L. V. Lobanova. Motor activity of dogs under conditions of successive elimination of peripheral ending of three distance analysers 413
- Z. V. Ussova. The effect produced by DDT and hexachlorane upon *Simuliidae* mosquitos in the laboratory and under natural conditions 417

EMBRYOLOGY

- Iu. S. Bocharov. The development of the layers of human epidermis and its partial reduction 421

Ю. Е. АЛЕНИЦЫН

К ТЕОРИИ ОДНОЛИСТНЫХ ФУНКЦИЙ И ФУНКЦИЙ БИБЕРБАХА — ЭЙЛЕНБЕРГА

(Представлено академиком В. И. Смирновым 13 III 1956)

Пусть функции $f_1(z)$ и $f_2(z)$ однолистно и конформно отображают круг $|z| < 1$ на взаимно не налегающие области. Известны точные оценки некоторых функционалов, содержащих производные таких функций. Здесь устанавливаются точные оценки некоторых других функционалов от $f_1(z)$ и $f_2(z)$, в частности, функционалов, не содержащих производных этих функций. Как следствие получаются некоторые точные оценки для класса S функций $f(z)$, регулярных в круге $|z| < 1$ и удовлетворяющих в нем условиям $f(0) = 0$, $f(z_1) \cdot f(z_2) \neq 1$, $|z_1| < 1$, $|z_2| < 1$ (класс функций Бибераха — Эйленберга) и для его подкласса S_* однолистных функций.

§ 1. Лемма 1. Пусть функция $f(z)$, $f(0) = 0$, регулярная в $|z| < 1$, и функция $F(\zeta)$, $F(\infty) = \infty$, мероморфная в $|\zeta| > 1$, однолистно отображают, соответственно, круг $|z| < 1$ и его внешность $|\zeta| > 1$, на взаимно не налегающие области. Тогда для любых z , $|z| < 1$, и ζ , $|\zeta| > 1$, и любых постоянных α_1 и α_2 выполняется неравенство

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} \left\{ \alpha_1^2 \log \frac{z^2 f'(z) f'(0)}{f^2(z)} + 2\alpha_1 \alpha_2 \log \left(1 - \frac{f(z)}{F(\zeta)} \right) + \alpha_2^2 \log \frac{F'(\zeta)}{F'(\infty)} \right\} \leq \\ \leq -|\alpha_1|^2 \log(1 - |z|^2) - |\alpha_2|^2 \log \left(1 - \frac{1}{|\zeta|^2} \right), \end{aligned} \quad (1)$$

где под логарифмами, входящими в левую часть неравенства, понимаются значения тех однозначных в $|z| < 1$ или $|\zeta| > 1$ ветвей многозначных функций от z или ζ , которые, соответственно, при $z = 0$ или $\zeta = \infty$ обращаются в нуль*.

Для доказательства используем следующий известный результат (1). Пусть D_ν , $\nu = 1, 2$, — взаимно не налегающие односвязные области плоскости w , ограниченные замкнутыми аналитическими кривыми Жордана C_ν , и $S(w)$ — функция, гармоническая в полной плоскости, за исключением конечного числа особенностей, лежащих в областях D_ν , и однозначная в дополнении к $D_1 \cup D_2$ до полной плоскости. Пусть, далее, функции $p_\nu(w)$, $\nu = 1, 2$, таковы, что сумма $S(w) + p_\nu(w)$ является однозначной и гармонической в замкнутой области D_ν и $p_\nu|_{C_\nu} = 0$ на C_ν . Тогда

$$\sum_{\nu=1}^2 \int_{C_\nu} S(w) \frac{\partial p_\nu}{\partial n} ds \geq 0 \quad (*)$$

($\partial/\partial n$ означает дифференцирование по направлению внешней нормали D_ν).

Предположим сперва, что функции $w = f(z)$ и $w = F(\zeta)$ регулярны

* Нетрудно видеть, что определенные указанным образом значения $\log \left(1 - \frac{f(z)}{F(\zeta)} \right)$ как функции от z и как функции от ζ совпадают.

на единичной окружности. Обозначая через D_1 и D_2 области, на которые эти функции отображают, соответственно, $|z| < 1$ и $|\zeta| > 1$, а через $z = f(w)$ и $\zeta = F(w)$ — обратные функции, для любых точек $w_1 \in D_1$ и $w_2 \in D_2$ и любых постоянных α_1 и α_2 положим:

$$S(w) = -\operatorname{Re} \left\{ \alpha_1 \log \left(1 - \frac{w_1}{w} \right) + \alpha_2 \log \left(1 - \frac{w}{w_2} \right) \right\},$$

$$p_1(w) = \operatorname{Re} \left\{ \alpha_1 \log \left(1 - \frac{f(w_1)}{f(w)} \right) - \bar{\alpha}_1 \log (1 - \bar{f}(w_1) \bar{f}(w)) \right\},$$

$$p_2(w) = \operatorname{Re} \left\{ \alpha_2 \log \left(1 - \frac{F(w)}{F(w_2)} \right) - \bar{\alpha}_2 \log \left(1 - \frac{1}{\bar{F}(w_2) \bar{F}(w)} \right) \right\}.$$

При этом под $\log \left(1 - \frac{w_1}{w} \right)$ вне D_1 и $\log \left(1 - \frac{w}{w_2} \right)$ вне D_2 понимаем те однозначные ветви, которые, соответственно, при $w = \infty$ и $w = 0$ обращаются в нуль. Для логарифмов, входящих в функции $p_v(w)$, возьмем на C_v их главные значения, $v = 1, 2$. К функциям $S(w)$, $p_v(w)$ и областям D_v , $v = 1, 2$, применимо неравенство (*). Сведя вычисление интегралов к применению теоремы о вычетах и учитывая выбор ветвей логарифмов, придем к неравенству (1). От предположения регулярности функций на единичной окружности освободимся обычным образом.

Лемма 2. При условиях леммы 1 имеем:

$$\left| \frac{f^2(z) f'(z) f'(0) F'(\zeta)}{(f(z) - F(\zeta))^2 F^2(\zeta) F'(\infty)} \right| \leq \frac{|z|^2}{|\zeta|^2 (1 - |z|^2) (|\zeta|^2 - 1)}, \quad |z| < 1, \quad |\zeta| > 1. \quad (2)$$

Для доказательства повторим доказательство леммы 1, взяв

$$S(w) = -\log \left| \frac{w(w - w_1)}{w - w_2} \right|, \quad p_1(w) = \log \left| \frac{f(w)(f(w) - f(w_1))}{1 - \bar{f}(w_1) \bar{f}(w)} \right|,$$

$$p_2(w) = \log \left| \frac{F(w)(1 - \bar{F}(w_2) \bar{F}(w))}{F(w) - F(w_2)} \right|.$$

Неравенство (1) при некоторых частных значениях α_1 и α_2 и неравенство (2) являются точными в том смысле, что существуют функции рассматриваемого вида и точки z и ζ , $|z| < 1$, $|\zeta| > 1$, для которых в (1) и (2) имеем знак равенства.

§ 2. Теорема 1. Если функция $f(z)$, $f(0) = 0$, регулярная в круге $|z| < 1$, и функция $F(z)$, $F(0) = \infty$, мероморфная в нем, однолистно отображают этот круг на взаимно не налегающие области, то для любых точек z и z' из круга $|z| < 1$ имеем*:

$$\left| \log \left(1 - \frac{f(z)}{F(z')} \right) \right| \leq -\frac{1}{2} \log (1 - |z|^2) (1 - |z'|^2). \quad (3)$$

При любых z и z' с $|z| = |z'| < 1$ оценка является точной.

Для доказательства достаточно написать неравенство (1) для функций $f(z)$ и $F_1(\zeta) = F\left(\frac{1}{\zeta}\right)$, $|\zeta| > 1$, и точек z , $\zeta = \frac{1}{z'}$, взяв сначала $\alpha_1 = \alpha_2 = e^{i\theta}$, а затем $\alpha_1 = ie^{i\theta}$, $\alpha_2 = -ie^{i\theta}$, где θ вещественно, сложить полученные неравенства и воспользоваться произвольностью θ . Знак равенства для

* $\log \left(1 - \frac{f(z)}{F(z')} \right)$ с z и z' из единичного круга есть значение той однозначной в

этом круге ветви многозначной функции от z или z' , которая обращается в нуль, соответственно, при $z = 0$ или $z' = 0$.

любых точек $z = re^{i\varphi}$, $z' = re^{i\varphi'}$, где $0 \leq r < 1$, φ и φ' вещественны, в оценке (3) достигается, например, функциями $f(z) = e^{-i\varphi} z$ и $F(z) = e^{i\varphi'} z^{-1}$.
Следствие. При условиях теоремы 1 имеем

$$\sqrt{(1-|z|^2)(1-|z'|^2)} \leq \left| 1 - \frac{f(z)}{F(z')} \right| \leq \frac{1}{\sqrt{(1-|z|^2)(1-|z'|^2)}}. \quad (4)$$

При любых z и z' с $|z| = |z'| < 1$ обе оценки являются точными.

Знак равенства в оценке (4) снизу достигается в точках $z = re^{i\varphi}$, $z' = re^{i\varphi'}$, например, теми же функциями, что и в теореме 1, а в оценке сверху — функциями $f_{r,\varphi}(z) = f_r(e^{-i\varphi} z)$ и $F_{r,\varphi'}(z) = \frac{1}{f_{r,\varphi'}(z)}$, где

$$f_r(z) = \frac{z\sqrt{1-r^2}}{1+irz}, \quad 0 \leq r < 1.$$

Используя дробно-линейное преобразование плоскости в себя, легко обобщить теорему 1 и следствие из нее на случай двух любых функций $f_1(z)$ и $f_2(z)$, однолистно отображающих круг $|z| < 1$ на взаимно не налегающие области.

Теорема 2. Если $f(z) \in C$, то в круге $|z| < 1$ имеем точные оценки:

$$|\log(1 - f^2(z))| \leq -\log(1 - |z|^2), \quad (5)$$

$$\left| \frac{f^2(z) f'(z) f'(0)}{1 - f^2(z)} \right| \leq \frac{|z|^2}{1 - |z|^2}. \quad (6)$$

Если $f(z) \in C_*$, то в круге $|z| < 1$ имеем точную оценку:

$$\left| \log \frac{z^2 f'(z) f'(0)}{f^2(z)} \pm \log(1 - f^2(z)) \right| \leq -\log(1 - |z|^2). \quad (7)$$

Действительно, пусть $f(z) \in C_*$. К функциям $f(z)$ и $F(z) = \frac{1}{f(z)}$ и точкам z и $z' = z$, $|z| < 1$, применимо неравенство (3), что и дает (5) в классе C_* . Применяя к $f(z)$ и $F(\zeta) = \frac{1}{f(1/\zeta)}$ и точкам z и $\zeta = 1/z$ неравенство (2), получим (6) в том же классе. Наконец, применив к двум последним функциям и точкам неравенство (1) при $\alpha_1 = \alpha_2 = e^{i0}$ и $\alpha_1 = e^{i0}$, $\alpha_2 = -e^{i0}$ с надлежащим θ , получим (7) в классе C_* . Переход в неравенствах (5) и (6) к любой функции $f(z)$ класса C легко осуществляется использованием известного соотношения $f(z) < f_*(z)$, $f_*(z) \in C_*$. Знак равенства в (5), (6) и (7) в точке $z = re^{i\varphi}$ имеет место, например, для функции $f(z) = e^{-i\varphi} z$.
Следствие. Если $f(z) \in C$, то в круге $|z| < 1$ имеем точные оценки:

$$1 - |z|^2 \leq |1 - f^2(z)| \leq \frac{1}{1 - |z|^2}, \quad |f'(z) f'(0)| \leq \frac{1}{1 - |z|^2}.$$

Если $f(z) \in C_*$, то в круге $|z| < 1$ имеем точные оценки:

$$1 - |z|^2 \leq \left| \frac{z^2 f'(z) f'(0)}{f^2(z)} (1 - f^2(z))^{\pm 1} \right| \leq \frac{1}{1 - |z|^2}.$$

Знак равенства в точке $z = re^{i\varphi}$ достигается соответствующей из функций $e^{-i\varphi} z$, $f_{r,\varphi}(z)$. Оценка (8) сверху следует также из точной оценки сверху $|f(z)|$ для $f(z) \in C$, недавно полученной Дженкинсом.

Ленинградское отделение
Математического института им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
8 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Z. Nehari, Trans. Am. Math. Soc., 75, № 2, 256 (1953). ² J. A. Jenkins, Trans. Am. Math. Soc., 76, № 3, 389 (1954).

М. И. ГРАБАРЬ

О ЗАМЕНЕ ВРЕМЕНИ В ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 14 III 1956)

Пусть R — компакт. Динамической системой, расположенной в R , называется непрерывная однопараметрическая группа $\{S_t\}$ гомеоморфизмов S_t компакта R на себя. Параметр t называется «временем» в системе, а совокупность всех точек $S_t x$ — траекторией точки $x \in R$.

Рассмотрим две динамические системы $\{S_t\}$ и $\{\tilde{S}_t\}$, расположенные в R и обладающие одними и теми же траекториями. Последнее означает, что при любом $x \in R$ и любом t ($-\infty < t < +\infty$) выполняется соотношение

$$\tilde{S}_\tau x = S_t x, \quad (1)$$

где $\tau = \varphi(x, t)$ — «функция замены времени» вдоль траектории, преобразующая систему $\{S_t\}$ в систему $\{\tilde{S}_t\}$. Общие свойства подобных функций замены времени подробно изучены в (1). Мы будем предполагать в дальнейшем, что функция $\varphi(x, t)$ допускает представление

$$\tau = \varphi(x, t) = \int_0^t F(S_\vartheta x) d\vartheta, \quad (2)$$

где $F(x)$ — непрерывная вещественная функция точки $x \in R$ и $F(x) > 0$ всюду на R . Очевидно, что функция $t = \psi(x, \tau)$, обратная к функции (2), осуществляет переход от системы $\{\tilde{S}_t\}$ к системе $\{S_t\}$, причем

$$t = \psi(x, \tau) = \int_0^\tau F_1(\tilde{S}_\vartheta x) d\vartheta, \quad \text{где } F_1(x) = \frac{1}{F(x)}.$$

Пусть, далее, m — нормированная, неразложимая и инвариантная для системы $\{S_t\}$ мера, определенная на некотором теле \mathfrak{B} , содержащем все борелевские множества пространства R . Тогда, как известно (1), мера \tilde{m} , определенная на \mathfrak{B} формулой

$$\tilde{m}(A) = \int_A F(x) dm, \quad (3)$$

будет неразложимой и инвариантной для системы $\{\tilde{S}_t\}$. Мы предположим, что мера \tilde{m} также нормирована и, следовательно,

$$\int_R F(x) dm = 1.$$

Одной из важнейших задач исследования замены времени в динамических системах является следующая. Выяснить, как меняется спектр динамической системы при замене времени типа (2), и, в частности, найти

условия, которым должна удовлетворять функция $F(x)$, для того, чтобы системы $\{S_t\}$ и $\{\tilde{S}_\tau\}$ обладали одинаковыми спектрами.

Формулируемые ниже теоремы содержат некоторые условия, достаточные для изоморфизма систем $\{S_t\}$ и $\{\tilde{S}_\tau\}$ и тем самым для совпадения их спектров ⁽²⁾.

Теорема 1. Если существует определенная на R и измеримая (m) вещественная функция $\Phi(x)$ такая, что при любом фиксированном t для почти всех (в смысле меры m) $x \in R$ справедливо равенство

$$\Phi(S_t x) = \Phi(x) + \int_0^t (F(S_\vartheta x) - 1) d\vartheta, \quad (4)$$

то системы $\{S_t\}$ и $\{\tilde{S}_\tau\}$ изоморфны.

Наметим кратко доказательство теоремы. При помощи хорошо известного рассуждения ⁽²⁾ можно показать, что путем надлежащего изменения функции $\Phi(x)$ на множестве m -меры ноль можно добиться того, чтобы равенство (4) выполнялось при любом t во всех точках некоторого инвариантного для системы $\{S_t\}$ множества M полной m -меры. Определим отображение T множества M в себя следующим образом:

$$T(x) = S_{\Phi(x)} x \quad \text{для } x \in M. \quad (5)$$

Очевидно, что при отображении T каждая точка $x \in M$ перемещается по своей траектории.

Проверим, что T осуществляет изоморфизм систем $\{S_t\}$ и $\{\tilde{S}_\tau\}$. Прежде всего T переводит систему $\{\tilde{S}_\tau\}$ в $\{S_t\}$ с сохранением времени, т. е. для любой точки $x \in M$ и любого τ имеет место равенство

$$T\tilde{S}_\tau x = S_\tau T x. \quad (6)$$

В самом деле, (4) означает, что при любом $x \in M$ и любом t $\Phi(S_t x) = \Phi(x) + \varphi(x, t) - t$ и, следовательно, при любом τ $\Phi(\tilde{S}_\tau x) + t = \tau + \Phi(x)$, где $t = \psi(x, \tau)$. Таким образом, при любом $x \in M$ и любом τ справедливо равенство $S_{\Phi(\tilde{S}_\tau x)} \cdot S_t x = S_\tau \cdot S_{\Phi(x)} x$, которое, в силу (1) и (5), равносильно (6).

Далее нетрудно проверить, что отображение T^{-1} , обратное к T , определяется формулой

$$T^{-1}(x) = \tilde{S}_{-\Phi(x)} x$$

и оба отображения измеримы.

Остается показать, что $\tilde{m}(A) = m(TA)$ для любого $A \subset \mathfrak{B}$. Положим $m^*(A) = m(TA)$. Нетрудно проверить, что m^* — нормированная мера, неразложимая и инвариантная для системы $\{\tilde{S}_\tau\}$. Пусть N — инвариантное множество. Тогда $T(N) = N$ и, следовательно, $m^*(N) = m(N)$. С другой стороны, в силу (3), $m(N) = \tilde{m}(N)$. Таким образом, $m^*(N) = \tilde{m}(N)$ для любого инвариантного множества, откуда, в силу неразложимости мер m^* , \tilde{m} , вытекает, что эти меры совпадают тождественно. Теорема доказана.

Из теоремы 1 могут быть получены также следующие два предложения, которые мы приведем без доказательств.

Теорема 2. Пусть выражение

$$\frac{1}{t} \int_0^t \int_0^\tau (1 - F(S_\vartheta x)) d\vartheta d\tau \quad (7)$$

при $t \rightarrow \infty$ сильно сходится в $L_m^2(R)$ к функции $\Phi(x)$. Тогда формула (5) устанавливает изоморфизм систем $\{S_t\}$ и $\{\tilde{S}_\tau\}$.

Теорема 3. Если для множества точек $x \in R$ положительной m -меры выполняется условие

$$\overline{\lim}_{t \rightarrow +\infty} \frac{1}{t} \int_0^t \int_0^\tau (1 - F(S_\vartheta x)) d\vartheta d\tau < \infty, \quad (8)$$

то системы $\{S_t\}$ и $\{\tilde{S}_\tau\}$ изоморфны. Изоморфизм устанавливается формулой (5), причем

$$\Phi(x) = \overline{\lim}_{t \rightarrow +\infty} \frac{1}{t} \int_0^t \int_0^\tau (1 - F(S_\vartheta x)) d\vartheta d\tau.$$

В заключение сделаем следующее замечание. В формулировке теоремы 1 системы $\{S_t\}$ и $\{\tilde{S}_\tau\}$ по существу участвуют равноправно. Если на одну из систем, например $\{S_t\}$, наложить дополнительное ограничение, то можно получить следующее более сильное предложение.

Теорема 4. Пусть система $\{S_t\}$ обладает собственной частотой $\lambda \neq 0$. Если существует измеримая (m) вещественная функция $\Phi(x)$ такая, что для почти всех $x \in R$ выполняется равенство

$$\Phi(S_{\frac{2\pi}{\lambda}} x) = \Phi(x) + \int_0^{2\pi/\lambda} (F(S_\vartheta x) - 1) d\vartheta, \quad (9)$$

то системы $\{S_t\}$ и $\{\tilde{S}_\tau\}$ изоморфны.

Функциональное уравнение аналогичное (9) было впервые получено А. Н. Колмогоровым в (3).

Московский институт
химического машиностроения

Поступило
13 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. В. Бебутов, В. В. Степанов, Матем. сборн., 7, (49), в. 1, 143 (1940).
² В. А. Рохлин, Усп. матем. наук, 4, в. 2 (1949). ³ А. Н. Колмогоров, ДАН, 93, № 5 (1953).

И. И. ДАНИЛЮК

ОБ ОБЩЕЙ ЭЛЛИПТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ПЕРВОГО ПОРЯДКА И ОБ АВТОМОРФНЫХ КВАЗИАНАЛИТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЯХ НА ПОВЕРХНОСТЯХ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 30 I 1956)

Пользуясь терминологией, понятиями и предложениями из ^(1,2), приведем некоторые факты, относящиеся к общей эллиптической системе дифференциальных уравнений первого порядка «в целом», а также построим автоморфные квазианалитические функции на поверхностях.

1. Предположим, что на некоторой поверхности R (или на произвольной ее части) заданы поля n^2 контравариантных векторов a_{ik}^α , $\alpha = 1, 2$; $i, k = 1, 2, \dots, n > 2^*$, которые мы предположим, для простоты, H -непрерывно** дифференцируемыми, и H -непрерывные поля скаляров a_{ik} , f_k . Под общей эллиптической системой дифференциальных уравнений первого порядка на поверхности будем понимать ковариантные равенства

$$a_{ik}^\alpha \frac{\partial u^i}{\partial x^\alpha} + a_{ik} u^i + f_k = 0. \quad (1)$$

Тип, которому принадлежит система (1), определяется по форме

$$\Psi = a^{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n} y_{\alpha_1} y_{\alpha_2} \dots y_{\alpha_n}, \quad a^{\alpha_1 \dots \alpha_n} = \epsilon^{i_1 \dots i_n} a_{i_1}^{\alpha_1} \dots a_{i_n}^{\alpha_n},$$

где $\epsilon^{i_1 \dots i_n}$ есть обобщенный символ Кронекера (⁽⁵⁾, гл. II), а y_α — произвольное непрерывное ковариантное поле на R . Последующие рассуждения относятся к эллиптической системе (1), что, по определению, означает, что форма Ψ — положительно-определенная. Отсюда следует, что $n = 2m$, m — целое число, и что форма Ψ может быть представлена в виде произведения

$$\Psi = a^{(1)\alpha_1 \beta_1} y_{\alpha_1} y_{\beta_1} \cdot a^{(2)\alpha_2 \beta_2} y_{\alpha_2} y_{\beta_2} \dots a^{(m)\alpha_m \beta_m} y_{\alpha_m} y_{\beta_m}, \quad (2)$$

причем (положительно-определенные) тензоры $a^{\alpha\beta}$ могут, конечно, совпадать между собой на произвольных множествах поверхности R . Класс регулярных решений системы (1) определим при помощи тех же требований, что и в ⁽²⁾. Приводимое ниже интегральное представление решений дает возможность судить о их дифференциальных свойствах в зависимости от дифференциальных свойств полей a_{ik}^α , a_{ik} , f_k .

2. Предположим, что кратности n_1, n_2, \dots, n_k тензоров $a^{\alpha\beta}$, $i = 1, 2, \dots, k \leq m$, входящих в разложение (2), постоянны в рассматриваемой области. В этом случае, как известно, в любой параметрической окрестности система (1) линейным невырожденным преобразованием (с перемен-

* В дальнейшем индексы, имеющие геометрический смысл и принимающие значения 1, 2, будут обозначаться буквами греческого алфавита, а индексы, лишенные геометрического смысла, — буквами латинского алфавита. Кроме того, используется правило «немного индекса» при суммировании.

** Под H -непрерывностью понимается непрерывность по Гельдеру.

ными коэффициентами) неизвестных функций приводится к некоторому каноническому виду. Эта операция, производимая над скалярами, имеет инвариантный смысл; действительно, обращение некоторых векторов из совокупности a_{ik}^α тождественно в нуль, к чему в данном случае сводится указанное преобразование, хотя бы в одном параметре влечет за собой тождественное их исчезновение в любом параметре. Примененная «в целом», эта операция превращает систему (1) в новую эллиптическую систему, которая при перенумеровке неизвестных в ковариантной форме имеет вид

$$\frac{\partial u^i}{\partial x^\alpha} = c_\alpha^\beta \frac{\partial v^i}{\partial x^\beta} + d_\alpha^\beta \frac{\partial v^{i-1}}{\partial x^\beta} + g_{\alpha r} u^r + g'_{\alpha r} v^r + \varphi_\alpha, \quad (3)$$

$$i = 1, 2, \dots, m.$$

При этом $d_\alpha^\beta \equiv 0$, $j = 1, n_1 + 1, n_1 + n_2 + 1, \dots, m - n_k + 1$, $c_\alpha^\beta \equiv c_\alpha^\beta \equiv \dots$ $\dots \equiv c_\alpha^\beta, \dots, c_\alpha^\beta \equiv c_\alpha^\beta \equiv \dots \equiv c_\alpha^\beta$. Поля тензоров c_α^β , d_α^β имеют ту же гладкость, что и поля a_{ik}^α , а поля векторов $g_{\alpha r}$, $g'_{\alpha r}$, φ_α H -непрерывны. Обозначая:

$$f^s = u^s + i v^s, \quad \Phi_\alpha = \varphi_\alpha + i c_\alpha^\beta \varphi_\beta, \quad b_\mu^\nu = \frac{1}{2i} \left[d_\mu^\nu + i c_\mu^\alpha d_\alpha^\nu \right],$$

$$A_{\alpha r} = \frac{1}{2} \left[\left(g_{\alpha r} + c_\alpha^\beta g'_{\beta r} \right) + i \left(c_\alpha^\beta g_{\beta r} - g'_{\alpha r} \right) \right],$$

$$B_{\alpha r} = \frac{1}{2} \left[\left(g_{\alpha r} - c_\alpha^\beta g'_{\beta r} \right) + i \left(c_\alpha^\beta g_{\beta r} + g'_{\alpha r} \right) \right]$$

и используя обобщенные операторы Коши ⁽¹⁾, систему (3) запишем в следующей комплексной ковариантной форме:

$$\frac{\partial f^i}{\partial_i z^\alpha} = b_\alpha^\beta \frac{\partial f^{i-1}}{\partial x^\beta} - b_\alpha^\beta \frac{\partial f^{i-1}}{\partial x^\beta} + A_{\alpha r} f^r + B_{\alpha r} \bar{f}^r + \Phi_\alpha. \quad (4)$$

3. Обозначим через G жорданову область, ограниченную конечным числом кусочно-гладких не пересекающихся замкнутых контуров Γ_i , причем предположим, что множество $G + \Gamma$, $\Gamma = \Sigma \Gamma_i$, компактно на R . Пусть, кроме того, g_1 — квазигармонические функции Грина в G , а g_2 — им сопряженные по второму аргументу квазигармонические функции, отвечающие тензорам c_α^β соответственно ⁽¹⁾.

Теорема 1. Для того чтобы система функций f^r давала решение системы (4) в области G , необходимо и достаточно, чтобы она удовлетворяла системе интегральных уравнений

$$f^r(z) = F(z) + \iint_G [\Gamma_s^r(\zeta, z) f^s(\zeta) + \tilde{\Gamma}_s^r(\zeta, z) \bar{f}^s(\zeta)] d\sigma_\zeta; \quad (5)$$

здесь функции F^r однозначно определяются по граничным значениям функций \bar{f}^r при помощи комплекснозначных функций $g^r = g_1 + i g_2$, а ядра Γ_s^r , $\tilde{\Gamma}_s^r$, тоже однозначно определяемые по функциям g^r , имеют при совпадении аргументов полярные особенности точно первого порядка. Кроме того, система (5) имеет решение при любых функциях F^r , если $A_{\alpha s}^{(r)} \equiv B_{\alpha s}^{(r)} \equiv 0$, $s > r$.

Отметим, что известная система уравнений Дирака (см., например, ⁽³⁾, стр. 182) в релятивистской квантовой теории электрона в том случае, когда решение ее ищется в форме $\psi^k = f^k(x^1, x^2) e^{i f(t)}$ (так называемый стационарный случай), приводится к виду, являющемуся частным случаем системы (4), причем интегральное представление волновых функций значительно упрощается по сравнению с общим случаем.

4. Функции, инвариантные относительно некоторой группы, называются автоморфными (относительно данной группы). Для квазианалитических функций в предположениях на поле α_i^j , сделанных в (1), справедлива теорема единственности, аналогичная теореме единственности в теории аналитических функций, поэтому в теории квазианалитических автоморфных функций могут иметь применение, как и в аналитическом случае, только так называемые собственно разрывные группы преобразований. Считая, что такая группа и инвариантная по отношению к ней несамосвязанная система первого порядка, определяющая квазианалитические функции, даны, мы построим автоморфные квазианалитические функции. При этом поле α_i^j мы предположим равномерно ограниченным на R .

Обозначим через R_2 риманово пространство, «базисным многообразием» которого служит исходная поверхность, а метрическим тензором — симметрический тензор g_{ij} . Вопрос о возможности римановой метризации поверхностей с предположенной степенью гладкости всегда решается в положительном смысле ((4), § 12). Предположим, что любая компактная часть $G \subset R$ покрывается конечным числом геодезических многоугольников («фундаментальных областей») сети заданной собственно разрывной группы N движений пространства R_2 .

Пусть, далее, $\{M_n\}$, $n = 1, 2, \dots$, — полигональное покрытие поверхности R такое, что образ каждого M_n при некотором выборе локальных параметров z_n целиком помещается в единичном параметрическом круге. Предположим, что число

$$S = \sum_n \iint_{M_n} A^{ij} \frac{\partial z_n}{\partial x^i} \frac{\partial \bar{z}_n}{\partial x^j} d\sigma, \quad A^{rs} = \frac{i}{2} \epsilon^{rs},$$

конечно хотя бы для одного покрытия $\{M_n\}$.

Предположим, наконец, что поверхность R расположена на некоторой объемлющей поверхности R' и что на последней задана функция h , непрерывно дифференцируемая на R' , квазианалитическая на R и имеющая в качестве особенностей на R только конечное число полюсов Q_r , не лежащих на границе поверхности R . Обозначим через $Q_0 \in R$ некоторую фиксированную точку, не совпадающую ни с полюсами Q_r , ни с образами $T_h Q_r$ полюсов при отображениях T_h группы N , и составим ряд

$$\theta(Q) = \sum_{h=0}^{\infty} H\{T_h(Q)\}, \quad H\{T_h(Q)\} = h\{T_h(Q)\} - h\{T_h(Q_0)\}. \quad (6)$$

В сделанных предположениях имеет место следующая теорема.

Теорема 2. Ряд (6) сходится равномерно внутри R и вне полюсов Q_r и их образов $T_h Q_r$ и представляет, кроме того, автоморфную относительно группы N квазианалитическую «мероморфную» функцию на поверхности R .

Отметим, что доказательство этой теоремы опирается, кроме указанной в (1) полноты пространства \mathcal{H}_G квазианалитических функций, на следующее утверждение:

Теорема 3. Из сходимости некоторой последовательности, принадлежащей пространству \mathcal{H}_G , по норме вытекает равномерная ее сходимость внутри G .

Все сказанное справедливо, в частности, и для аналитических функций на некоторой римановой поверхности.

Львовский государственный университет
им. Ив. Франко

Поступило
30 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. И. Данилюк, ДАН, 105, № 1 (1955). ² И. И. Данилюк, ДАН, 109, № 1 (1956). ³ В. А. Фок, Начала квантовой механики, 1932. ⁴ Н. Стинрод, Топология косых произведений, ИЛ, 1953. ⁵ О. Веблен, Инварианты дифференциальных квадратичных форм, ИЛ, 1948.

К. В. ЗАДИРАКА

О СИСТЕМЕ НЕЛИНЕЙНЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩЕЙ МАЛЫЙ ПАРАМЕТР ПРИ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 5 III 1956)

Рассмотрим систему дифференциальных уравнений

$$\frac{dx}{dt} = f(x, z, t, \frac{t}{\mu}), \quad x(t_0) = x_0; \quad (1)$$

$$\mu \frac{dz}{dt} = F(x, z, t), \quad z(t_0) = z_0, \quad (1')$$

где x и f — n -мерные, а z и F — m -мерные векторы, и вырожденную и усредненную по аргументу систему

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \bar{f}_0(\bar{x}, \bar{z}, t), \quad \bar{x}(t_0) = x_0; \quad (2)$$

$$\bar{z} = \varphi(\bar{x}, t), \quad (2')$$

где

$$\bar{f}_0(x, z, t) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(x, z, t, \nu) d\nu,$$

а вектор $z\varphi(x, t)$ — некоторый корень системы $F = 0$.

Докажем, что при некоторых предположениях относительно входящих в эти системы функций решение системы (1), (1') при $\mu \rightarrow 0$ стремится к решению вырожденной и усредненной по аргументу t/μ системе (2), (2'). Система (1), (1') при отсутствии аргумента t/μ , сводится к системе Тихонова — Градштейна ^(2, 3), а при наличии этого аргумента в ней могут появиться быстро колеблющиеся члены. В случае отсутствия аргументов z и t система (1), (1') сводится к системе в стандартной форме ⁽¹⁾. Доказательство будет основано на следующих двух леммах.

Лемма 1. Если для системы

$$\frac{dy}{d\tau} = Y(x, y, \mu\tau) + \mu f^*(\tau), \quad Y(x, 0, \mu\tau) = 0,$$

где y и Y — m -мерные векторы; x — n -мерный вектор, в замкнутой области $0 \leq t = \mu\tau \leq L$, $x \in G$, $|y| \leq \rho_0$, к которой принадлежит точка (t_0, x_0, y_0) , выполняются условия:

а) $\left| \frac{dx}{d\tau} \right| \leq \mu M$, $|f^*(\tau)| \leq N$ (M, N — постоянные числа);

б) корни характеристического уравнения $\text{Det} \| pE - A \| = 0$ удовлетворяют условию $\text{Re} \{p_i(x, \mu\tau)\} \leq -\alpha < 0$ (матрица $A = (\partial Y_i / \partial y_j)_{y=0}$);

в) вектор Y и его производные по всем аргументам до второго порядка включительно непрерывны, то для решения этой системы имеет место оценка *

$$|y(\tau)| \leq \rho_1 e^{-\frac{\alpha}{8}(\tau-\tau_0)} + \mu \rho_2,$$

где $\rho_1 + \mu \rho_2 \leq \rho_0$, $\rho_1 = K |y(\tau_0)|$, $\rho_2 = \frac{8KN}{\alpha}$, $K = \frac{2^{2n+1} M_1^n \sqrt{(n-1)^{n-1}}}{\alpha}$ ($M_1 = \text{const}$).

Доказательство этой леммы изложено в статье автора (4).

В дальнейшем через $X(x, t)$ будем обозначать n -мерный вектор, определенный для всех значений $t \geq 0$ и для значений x из области D n -мерного пространства.

Лемма 2. Пусть функция $X(x, t)$ в некоторой области D удовлетворяет условиям:

а) $|X(x, t)| \leq M_2$, $|X(x', t) - X(x'', t)| \leq \lambda |x' - x''|$ (M_2 и λ — постоянные);

б) равномерно по x в D существует предел

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T X(x, \nu) d\nu = X_0(x);$$

в) решение $\xi = \xi(t)$ уравнения

$$\frac{d\xi}{dt} = X_0(\xi) \quad (M)$$

вместе со своей δ -окрестностью лежит в D .

Тогда любым постоянным δ , η , L , C , C_1 можно сопоставить такое $\mu^* > 0$, что решение уравнения

$$\frac{dx}{dt} = \mu X(x, t) + E, \quad (N)$$

где $|E| \leq \mu^2 C + \mu C_1 e^{-\frac{\alpha}{8}(t-t_0)}$, совпадающее с $\xi = \xi(t)$ при $t = t_0$, отличается от $\xi(t)$ меньше, чем на η , на всем интервале $[0, L/\mu]$, $|x(t) - \xi(t)| < \eta$ для всех $\mu \leq \mu^*$.

Доказательство. Заметим, что, согласно теореме Н. Н. Боголюбова (1), при сформулированных в лемме условиях для решений уравнений

$$\frac{d\omega}{dt} = \mu X(\omega, t), \quad \frac{d\xi}{dt} = \mu X_0(\xi)$$

имеют место неравенства

$$|\omega(t) - \xi(t)| < \eta/2, \quad |\omega(t) - \xi(t)| < \delta/2 \quad (\bar{A})$$

на интервале $[0, L/M]$ для всех $\mu \leq \mu_1$.

Рассматривая теперь два уравнения

$$\frac{dx}{dt} = \mu X(x, t) + E, \quad \frac{d\omega}{dt} = \mu X(\omega, t),$$

имеем

$$\frac{d(x - \omega)}{dt} = \mu [X(x, t) - X(\omega, t)] + E, \quad \left| \frac{d(x - \omega)}{dt} \right| \leq \mu \lambda |x - \omega| + |E|,$$

$$|x - \omega| \leq \int_{t_0}^t e^{\mu \lambda (\tau - t)} |E| d\tau \leq e^{\mu \lambda t} \int_{t_0}^t [\mu^2 C + \mu C_1 e^{-\frac{\alpha}{8}(\tau - t_0)}] d\tau =$$

$$= e^{\mu \lambda t} \left[\mu^2 C (t - t_0) + \mu \frac{8C_1}{\alpha} \left(1 - e^{-\frac{\alpha}{8}(t - t_0)} \right) \right],$$

$$|x(t) - \omega(t)| \leq \mu e^{\mu \lambda t} \left(\mu C t + \frac{8C_1}{\alpha} \right)$$

для всех t , для которых $\omega(t)$ принадлежит области D , $|x(t) - \omega(t)| < \delta/2$.

Положим теперь $\mu_0 = \frac{\delta^*}{2e^{\lambda L}(CL + 8C_1/\alpha)}$, где $\delta^* = \min(\delta, \eta)$. Тогда для t , лежащих в интервале $0 \leq t_0 \leq t \leq L/\mu$, выполняются неравенства

$$|x(t) - \omega(t)| < \delta/2, \quad |x(t) - \omega(t)| < \eta/2 \quad (B)$$

для всех $\mu \leq \mu_0$. Следовательно, для всех $\mu \leq \mu^*$, где $\mu^* = \min(\mu_1, \mu_0)$, одновременно выполняются неравенства (A) и (B), поэтому имеем

$$|x(t) - \xi(t)| < \gamma, \quad |x(t) - \xi(t)| < \delta.$$

Примечание. Доказанная лемма 2 остается в силе, если вместо уравнений (N) и (M) рассматривать уравнения

$$\frac{dx}{dt} = \mu f(x, \varphi(x, \mu t), \mu t, t) + E = \mu X(x, \mu t, t) + E, \quad (N')$$

$$\frac{d\xi}{dt} = \mu f_0(\xi, \varphi(\xi, \mu t), \mu t) = \mu X_0(\xi, \mu t), \quad (M')$$

где $f_0(\xi, \varphi(\xi, \mu t), \mu t) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(\xi, \varphi(\xi, \mu t), \mu t, \nu) d\nu$, а функция $\varphi(x, \mu t)$

непрерывна вместе с первыми производными по всем аргументам.

Действительно, вводя новую зависимую переменную $\alpha = \mu t$, мы можем записать уравнения (N') и (M') в виде

$$\frac{dx}{dt} = \mu X(x, \alpha, t) + E, \quad \frac{d\alpha}{dt} = \mu; \quad (N'')$$

$$\frac{d\xi}{dt} = \mu X_0(\xi, \alpha), \quad \frac{d\alpha}{dt} = \mu, \quad (M'')$$

для которых выполняются все условия леммы 2.

Переходя к системам (1), (1') и (2), (2'), будем предполагать, что в замкнутой области $0 \leq t \leq L$, $x \in G$, $|z - \varphi(x, t)| \leq \rho_0$, к которой принадлежит точка (t_0, x_0, z_0) , вектор f непрерывен вместе с первыми производными по всем z и удовлетворяет условию Липшица по x , вектор F непрерывен вместе со своими производными до второго порядка включительно по всем аргументам, уравнение $F = 0$ допускает непрерывные вместе с первыми производными по всем аргументам изолированные решения $z = \varphi(x, t)$.

Вводя в системах (1), (1') и (2), (2') замену $t = \mu\tau$, перепишем их, соответственно, в форме

$$\frac{dx}{d\tau} = \mu f(x, z, \mu\tau, \tau); \quad (3)$$

$$\frac{dz}{d\tau} = F(x, z, \mu\tau); \quad (3')$$

$$\frac{d\bar{x}}{d\tau} = \mu f_0(\bar{x}, \bar{z}, \mu\tau); \quad (4)$$

$$\bar{z} = \varphi(\bar{x}, \mu\tau). \quad (4')$$

Применяя к системе (3), (3') подстановку $z = \varphi(x, \mu\tau) + y$, получаем систему

$$\frac{dx}{d\tau} = \mu f(x, \varphi + y, \mu\tau, \tau); \quad (5)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = F(x, \varphi + y, \mu\tau) - \mu \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} f + \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right), \quad F(x, \varphi, \mu\tau) = 0, \quad (5')$$

Теорема. Если:

а) корни $p_i(x, \mu\tau)$ характеристического уравнения $\text{Det} \| pE - A \| = 0$ (матрица $A = (\partial F_i / \partial z_j)_{y=0}$; E — единичная матрица) удовлетворяют условию $\text{Re} \{p_i(x, \mu\tau)\} \leq -\alpha < 0$;

б) в каждой точке указанной области существует предел

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(x, \varphi, \mu\tau, \nu) d\nu = f_0(x, \varphi, \mu\tau);$$

в) решение $\bar{x} = \bar{x}(\tau)$ уравнения (4) вместе со своей δ -окрестностью лежит в G , то решение системы (1), (1') при $\mu \rightarrow 0$ стремится к решению системы (2), (2').

Доказательство. Так как все условия леммы 1 для уравнения (5') выполняются, то для его решения имеем оценку

$$|y(\tau)| \leq \rho_1 C^{-\frac{\alpha}{8}(\tau - \tau_0)} + \mu \rho_2$$

и, как следствие, получаем

$$\lim_{\mu \rightarrow 0} y(\mu, \tau) = 0, \quad \lim_{\mu \rightarrow 0} z(\mu, \tau) = \bar{z} = \varphi(x, \mu\tau).$$

Перепишем уравнение (5) в форме

$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\tau} &= \mu f(x, \varphi, \mu\tau, \tau) + \mu f_z(x, \varphi + \theta y, \mu\tau, \tau) y = \\ &= \mu f(x, \varphi, \mu\tau, \tau) + E \quad (0 < \theta < 1), \end{aligned} \quad (6)$$

где $|E| \leq \mu^2 C + \mu C_1 e^{-\frac{\alpha}{8}(\tau - \tau_0)}$.

Так как все условия леммы 2 для уравнения (6) выполняются, то для всех $\mu \leq \mu^*$ имеют место неравенства

$$|x(\mu, \tau) - \bar{x}(\mu, \tau)| < \eta, \quad |x(\mu, \tau) - \bar{x}(\mu, \tau)| < \delta,$$

где $\bar{x}(\mu, \tau)$ — решение уравнения (4), совпадающее с $x(\mu, \tau)$ в точке $\tau = \tau_0$; δ и η — сколь угодно малые положительные числа.

В заключение автор пользуется случаем выразить глубокую благодарность Н. Н. Боголюбову за ценные советы при выполнении настоящей работы.

Институт математики
Академии наук СССР

Поступило
12 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Н. Боголюбов, Ю. А. Митропольский, Асимптотические методы в теории нелинейных колебаний, 1955, стр. 369—376. ² А. Н. Тихонов, Матем. сборн., 22 (64), № 2, 193 (1948). ³ И. С. Градштейн, ДАН, 65, № 6, 789 (1949). ⁴ К. В. Задирака, Докл. АН УССР № 3 (1956).

В. К. КОРОБКОВ

РЕАЛИЗАЦИЯ СИММЕТРИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ В КЛАССЕ П-СХЕМ

(Представлено академиком М. В. Келдышем 13 III 1956)

Одной из основных задач в теории схем является реализация функций алгебры логики посредством контактных схем, содержащих минимальное число контактов. В случае контактных П-схем ⁽¹⁾ эта задача эквивалентна задаче о выражении функции через базисные функции — конъюнкцию, дизъюнкцию и отрицание — посредством формул, в которых знак отрицания встречается только над знаками элементарных переменных. В силу последнего замечания при изучении П-схем достаточно ограничиться рассмотрением представления функций алгебры логики в виде формул указанного типа.

Известно, что любая функция алгебры логики, зависящая от n переменных, записывается в виде формулы, построенной посредством операций конъюнкции, дизъюнкции и отрицания и содержащей не более $3 \cdot 2^{n-1} - 2$ знаков переменных. Известно также ⁽²⁾, что большинство функций, зависящих от n переменных, требует для своей записи в виде формул того же типа не менее чем $\frac{2^n}{\log_2 n} (1 - \epsilon)$ (при $n > N(\epsilon)$) знаков переменных. Таким образом, большинство функций, зависящих от n переменных, записываются посредством операций $\&$, \vee и \neg громоздкими формулами. В то же время практический интерес представляют лишь функции, допускающие простое представление в классе формул некоторого вида, в частности, формул, построенных посредством операций $\&$, \vee и \neg . При изучении функций, имеющих простую запись в виде формулы определенного вида, естественно пытаться сужать класс рассматриваемых функций. Такими классами являются, например, класс линейных функций, класс симметрических функций и др.

В настоящей заметке исследуется класс симметрических функций*. Следует отметить, что и в этом случае задача о выражении функции через некоторые базисные функции с минимальным числом знаков переменных представляет известные трудности и приходится довольствоваться решением, в некотором смысле близким к минимальному. Здесь дается метод построения формул для симметрических функций с использованием операций $\&$, \vee и \neg и показывается, что каждая симметрическая функция, зависящая от n переменных, может быть записана посредством формулы данного вида с числом знаков переменных порядка $c \cdot \log_2 n \cdot n^{1/2 \log_2 n + 1/2}$.

О п р е д е л е н и е. Симметрической функцией алгебры логики называется функция вида

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \bigvee_{\substack{\sigma_1 + \sigma_2 + \dots + \sigma_n = k_i \\ (i=1, 2, \dots, r)}} x_1^{\sigma_1} \& x_2^{\sigma_2} \& \dots \& x_n^{\sigma_n};$$

где

$$x_i^{\sigma_i} = \begin{cases} x_i & \text{при } \sigma_i = 1, \\ \bar{x}_i & \text{при } \sigma_i = 0; \end{cases} \quad 0 \leq k_i \leq n; \quad 0 \leq r \leq n+1.$$

* О реализации линейных функций в классе П-схем см. ⁽³⁾.

Числа k_i называются рабочими числами. Симметрическая функция называется элементарной, если она имеет одно рабочее число ($r = 1$).

Для облегчения дальнейших выкладок введем обозначения: f_n^h — элементарная симметрическая функция, где n — число переменных, а k — рабочее число; S_n^k — количество знаков переменных в записи функции f_n^k , предлагаемой в данной заметке.

Суть метода заключается в построении рекуррентной формулы, которая связывает функцию из данного класса, зависящую от n переменных, с функциями из того же класса (компонентами) от меньшего числа переменных, где на рост числа компонент наложено некоторое ограничение.

Рассмотрим сначала элементарные симметрические функции.

Теорема 1. Любую элементарную симметрическую функцию можно, используя операции $\&$, \vee , $\bar{}$, записать формулой, содержащей не более, чем $c_1 \cdot 2^{([\log_2 n]^2 + [\log_2 n])/2} * \text{знаков переменных}$.

Доказательство. В случае элементарных симметрических функций используем очевидное соотношение

$$f_n^k = \bigvee_{i=0}^k \left(f_{\lfloor \frac{n}{2} \rfloor}^i \& f_{n-\lfloor \frac{n}{2} \rfloor}^{k-i} \right), \quad \text{если } k \leq \left\lfloor \frac{n}{2} \right\rfloor; \quad (1)$$

$$f_n^k = \bigvee_{i=k+\lfloor \frac{n}{2} \rfloor - n}^{\lfloor \frac{n}{2} \rfloor} \left(f_{\lfloor \frac{n}{2} \rfloor}^i \& f_{n-\lfloor \frac{n}{2} \rfloor}^{k-i} \right), \quad \text{если } k > \left\lfloor \frac{n}{2} \right\rfloor, \quad (1a)$$

где $f_{\lfloor \frac{n}{2} \rfloor}^i$ — функция от первых $\lfloor \frac{n}{2} \rfloor$ переменных; $f_{n-\lfloor \frac{n}{2} \rfloor}^{k-i}$ — функция от остальных переменных. Случай $k > \lfloor \frac{n}{2} \rfloor$ легко приводится к первому, если заметить, что

$$f_n^k(x_1, x_2, \dots, x_n) \equiv f_n^{n-k}(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_n). \quad (2)$$

Из формул (1) и (2) имеем:

$$S_n^k = S_n^{n-k}, \quad (3)$$

а при $k \leq \lfloor \frac{n}{2} \rfloor$:

$$S_n^k = \sum_{i=0}^k \left(S_{\lfloor \frac{n}{2} \rfloor}^i + S_{n-\lfloor \frac{n}{2} \rfloor}^{k-i} \right) \quad (4)$$

или

$$S_n^k = S_n^{k-1} + S_{\lfloor \frac{n}{2} \rfloor}^k + S_{n-\lfloor \frac{n}{2} \rfloor}^k. \quad (5)$$

Из последнего следует, что при $k \leq \lfloor \frac{n}{2} \rfloor$ имеем $S_n^k > S_n^{k-1}$, так как $S_{\lfloor \frac{n}{2} \rfloor}^k > 0$, $S_{n-\lfloor \frac{n}{2} \rfloor}^k > 0$. Учитывая (3), получаем, что самая худшая запись при этом методе (по числу знаков переменных) будет у функции с рабочим числом $k = \lfloor \frac{n}{2} \rfloor$. Если мы оценим число переменных в формуле

* Ниже для c_1 будет получена оценка $c_1 < 18,75$.

этой функции, то получим оценку сверху для любой элементарной симметрической функции. Сначала оценку будем искать для последовательности n , представляющих степени 2: 1, 2, 4, 8, 16, ... Итак, имеем: $n = 2^m$, $k = 2^{m-1}$, $S_{2^m}^{2^{m-1}} = 2S_{2^{m+1}}^0 + 2S_{2^{m-1}}^1 + \dots + 2S_{2^{m-1}}^{2^{m-1}-1}$. Используя (3), получим $S_{2^m}^{2^{m-1}} = 4S_{2^{m-1}}^0 + 2S_{2^{m-1}}^1 + \dots + 2S_{2^{m-1}}^{2^{m-1}-1} = \dots = 4S_{2^{m-1}}^0 + \dots + 4S_{2^{m-1}}^{2^{m-2}-1} + 2S_{2^{m-1}}^{2^{m-2}}$. Теперь воспользуемся равенством (5): $S_{2^m}^{2^{m-1}} = 4S_{2^{m-1}}^0 + \dots + 4S_{2^{m-1}}^{2^{m-2}-2} + 6S_{2^{m-1}}^{2^{m-2}-1} + 4S_{2^{m-1}}^{2^{m-2}} = 4S_{2^{m-1}}^0 + \dots + 4S_{2^{m-1}}^{2^{m-2}-3} + 10S_{2^{m-1}}^{2^{m-2}-2} + 12S_{2^{m-1}}^{2^{m-2}-1} + 4S_{2^{m-1}}^{2^{m-2}} = \dots = 4 \sum_{i=0}^{2^{m-2}} (2i+1) S_{2^{m-1}}^{2^{m-2}-i}$. На основании (3) имеем

$$S_{2^m}^{2^{m-1}} = 2 \left(S_{2^{m-1}}^{2^{m-2}} + 2 \sum_{i=0}^{2^{m-2}-1} S_{2^{m-1}}^i \right) = 2(2^{m-1} + 2) \left(S_{2^{m-2}}^{2^{m-3}} + 2 \sum_{i=0}^{2^{m-3}-1} S_{2^{m-2}}^i \right) = \dots \\ \dots = 2(2^{m-1} + 2)(2^{m-2} + 2) \dots (2^3 + 2)(S_4^2 + 2S_4^0 + 2S_4^1). \quad (6)$$

Учитывая, что $S_4^0 = 4$; $S_4^1 = 12$; $S_4^2 = 16$ и что $2(2^{m-1} + 2) \dots (2^3 + 2) = 2^{\frac{m^2-m-4}{2}} \prod_{j=2}^{m-2} \left(1 + \frac{1}{2^j}\right) < 1,5625 \cdot 2^{\frac{m^2-m-4}{2}}$ *, получаем $S_{2^m}^{2^{m-1}} < 18,75 \cdot 2^{\frac{m^2-m}{2}}$.

Легко видеть, что при $k \leq \left\lfloor \frac{n}{2} \right\rfloor$ $S_{n+1}^k > S_n^k$. Поэтому, если $2^m \leq n < 2^{m+1}$, то $S_n^k < 18,75 \cdot 2^{\frac{(\log_2 n)^2 + \lfloor \log_2 n \rfloor}{2}} (0 \leq k \leq n)$. Теорема доказана.

З а м е ч а н и е. Можно получить и точную оценку для элементарной симметрической функции с любым рабочим числом k для последовательности n , являющихся степенями 2. Очевидно, что $S_{2^m}^0 = 2^m$, тогда $S_{2^m}^1 = S_{2^m}^0 + 2S_{2^{m-1}}^1 = 2^m + 2(S_{2^{m-1}}^0 + 2S_{2^{m-2}}^1) = 2 \cdot 2^m + 4S_{2^{m-2}}^1 = \dots = 2^m(m+1)$. Продолжая этот процесс дальше, получим $S_{2^m}^2 = 2^m(C_{m+2}^2 - 2)$; $S_{2^m}^3 = 2^m(C_{m+3}^3 - 2m - 3)$; $S_{2^m}^4 = 2^m(C_{m+4}^4 - m^2 - 4m - 2)$. Вообще можно воспользоваться методом неопределенных коэффициентов и найти $S_{2^m}^k$ в виде произведения 2^m на многочлен k -й степени от m , но получение оценок таким методом представляет большие трудности.

Используя результаты, полученные для элементарных симметрических функций, перейдем теперь к рассмотрению неэлементарных функций.

Теорема 2. Любую симметрическую функцию можно, используя операции $\&$, \vee , записать формулой, содержащей не более чем $c_2 \cdot \lfloor \log_2 n \rfloor \cdot 2^{(\lfloor \log_2 n \rfloor^2 + \lfloor \log_2 n \rfloor)/2}$ знаков переменных.

Доказательство. В этом случае рекуррентное соотношение устанавливается следующим образом: функцию записываем как дизъюнкцию элементарных функций $\left[\frac{n}{2} \right]_{-1}$.

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \bigvee_{i=1}^r f_n^{h_i};$$

$$* \prod_{j=2}^{m-2} \left(1 + \frac{1}{2^j}\right) < \exp \left[\sum_{j=2}^{\infty} \ln \left(1 + \frac{1}{2^j}\right) \right] = \exp \left[\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{j=2}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{1}{n2^{nj}} \right] < \\ < \exp \left[2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \cdot \frac{1}{n4^n} \right] = \exp \left[2 \ln \left(1 + \frac{1}{4}\right) \right] = 1,5625.$$

для элементарных симметрических функций воспользуемся рекуррентными соотношениями (1) и (1a), а затем объединим одинаковые функции от первых $\left[\frac{n}{2}\right]$ переменных. Тогда получим

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \bigvee_{i=0}^{\left[\frac{n}{2}\right]} \left(f_i^i \& g_i \left(x_{\left[\frac{n}{2}\right]+1}, \dots, x_n \right) \right), \quad (7)$$

где g_i — некоторая симметрическая функция.

Оценку снова будем проводить для самого худшего случая. Снова выберем последовательность $n = 1, 2, 4, \dots, 2^m, \dots$. Обозначим через $S_{2^m}^*$ число знаков переменных для самой плохой (по числу знаков переменных)

элементарной функции, тогда из (7) следует*: $S_{2^m}^* \leq \sum_{i=0}^{2^{m-1}} S_{2^{m-1}}^i + (2^{m-1} + 1) S_{2^{m-1}}^* = \frac{1}{2} S_{2^m}^{2^{m-1}} + (2^{m-1} + 1) S_{2^{m-1}}^* \leq \frac{1}{2} S_{2^m}^{2^{m-1}} + \frac{1}{2} (2^{m-1} + 1) S_{2^{m-1}}^{2^{m-2}} + (2^{m-1} + 1) (2^{m-2} + 1) S_{2^{m-2}}^*$. Продолжая этот процесс и используя для оценки $S_{2^m}^{2^{m-1}}$ равенство (6), получим $S_{2^m}^* < (9,375m - 4,4375) \cdot 2^{\frac{m^2-m}{2}}$, а для любого n : $S_n^* < (9,375 \lceil \log_2 n \rceil - 3,4375) \cdot 2^{(\lceil \log_2 n \rceil^2 + \lceil \log_2 n \rceil)/2}$. Этим теорема доказана.

В заключение приведем таблицу S_n^k для первых n .

| $k \backslash n$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|------------------|---|----|----|----|----|----|----|----|---|
| 1 | 1 | 1 | | | | | | | |
| 2 | 2 | 4 | 2 | | | | | | |
| 3 | 3 | 8 | 8 | 3 | | | | | |
| 4 | 4 | 12 | 16 | 12 | 4 | | | | |
| 5 | 5 | 17 | 27 | 27 | 17 | 5 | | | |
| 6 | 6 | 22 | 38 | 44 | 38 | 22 | 6 | | |
| 7 | 7 | 27 | 51 | 66 | 66 | 51 | 27 | 7 | |
| 8 | 8 | 32 | 64 | 88 | 96 | 88 | 64 | 32 | 8 |

Поступило
10 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. А. Гаврилов, Теория релейно-контактных схем, М.—Л., 1950. ² J. Riordan, C. E. Shannon, J. Math. Phys., 21, 2, 83 (1942). ³ С. В. Яблонский, ДАН, 94, № 5, 805 (1954).

* Число элементарных симметрических функций от 2^{m-1} переменных равно $2^{m-1} + 1$.

Член-корреспондент АН СССР А. И. МАЛЬЦЕВ

ПОДПРЯМЫЕ ПРОИЗВЕДЕНИЯ МОДЕЛЕЙ

Теорема Биркгофа ⁽¹⁾ о разложимости любой абстрактной алгебры в подпрямое произведение далее неразложимых сомножителей относится к классу всех алгебр, хотя в некоторых случаях желательно иметь аналогичную теорему для более узких или для более широких классов. Например, при изучении колец без делителей нуля или колец, вложимых в тело, естественно рассматривать разложения в подпрямые произведения колец только тех же классов. Непосредственно теоремой Биркгофа такие случаи не охватываются, так как фактор-кольца от вложимых колец, например, могут не быть вложимыми. В настоящей заметке указывается довольно широкая система классов, внутри которых теорема, аналогичная теореме Биркгофа, заведомо имеет место. При этом оказалось целесообразным перейти от алгебр к моделям. Для некоторых частных классов моделей подпрямые разложения рассматривались Пиккертом ⁽²⁾, Фостером ⁽³⁾, Фуксом ⁽⁴⁾. Терминология берется в соответствие с ⁽⁵⁾.

В дальнейшем будут рассматриваться только классы таких моделей, в которых среди основных отношений находится и отношение равенства \equiv . Класс однотипных моделей будет называться а б с т р а к т н ы м, если вместе с некоторой моделью он содержит и все изоморфные ей.

Пусть $\langle A; P_1, P_2, \dots \rangle$ и $\langle B; P_1, P_2, \dots \rangle$ — две модели одинакового типа. Отношение σ на множествах A, B назовем г о м о м о р ф и з м о м модели A на B , если

$$a_1 \sigma b_1 \& \dots \& a_{n_s} \sigma b_{n_s} \& P_s(a_1, \dots, a_{n_s}) \rightarrow P_s(b_1, \dots, b_{n_s}) \\ (a_i \in A, \quad b_i \in B; \quad s = 1, 2, \dots; P_1 = \equiv).$$

Для понятия гомоморфизма существенно, какие именно отношения считаются основными. В частности, если вместо данных отношений основными считать их отрицания, то смысл гомоморфизма будет иной. Условимся абстрактный класс моделей называть H -классом, если он вместе с некоторой моделью содержит и все ей гомоморфные.

Теорема 1. Для того чтобы арифметический класс моделей был H -классом, необходимо и достаточно, чтобы он состоял из всех моделей, удовлетворяющих аксиомам вида

$$(Q_1 x_1) \dots (Q_n x_n) \mathfrak{A}(x_1, \dots, x_n), \quad (1)$$

где Q_i — произвольные кванторы, а $\mathfrak{A}(x_1, \dots, x_n)$ — формула, составленная из выражений вида $P_s(x_{i_1}, \dots, x_{i_{n_s}})$ только при помощи операций $\&, \vee$.

Достаточность вытекает из рассуждений Хорна ⁽⁶⁾, а необходимость легко обнаруживается, если заменить аксиомы системами выражений исчисления высказываний и воспользоваться тем, что любое гомоморфное отображение подмодели продолжаемо до гомоморфного отображения всей модели.

Пусть $R(M)$ — совокупность всевозможных моделей некоторого фиксированного типа, определенных на множестве M . Для $M_1, M_2 \in R$ условимся писать $M_1 \leq M_2$, если тождественное отображение M на себя есть гомоморфное отображение модели M_1 на модель M_2 . Ясно, что отношение \leq делает совокупность $R(M)$ структурно упорядоченной и тем самым полной решеткой. Рассмотрим отображение σ произвольного

множества M на некоторую модель A . Полагая значение отношения $P_s(m_1, \dots, m_{n_s})$ ($m_i \in M$) равным значению $P_s(m_1^\alpha, \dots, m_{n_s}^\alpha)$, мы обратим M в модель M_σ . Если M было моделью, а σ — гомоморфизмом, то будем иметь $M \leq M_\sigma$.

Пусть $\langle A^\alpha, P_1, P_2, \dots \rangle$ — заданная система однотипных моделей. Обозначая через A декартово произведение множеств A^α и полагая отношение $P_s(a_1, \dots, a_{n_s})$ ($a_i \in A$) истинным тогда и только тогда, когда $P_s(a_1^\alpha, \dots, a_{n_s}^\alpha)$ истинно для всех α , мы обращаем A в модель, называемую прямым произведением моделей A^α ⁽⁶⁾. Предположим, что заданы однозначные отображения σ_α , некоторой фиксированной модели M на модели A^α . Отображения σ_α порождают естественное отображение σ множества M в A . Если σ — изоморфизм M на соответствующую подмодель из A , то будем говорить, что модель M разложена в подпрямое произведение моделей A^α по проектированиям σ_α . Пусть K — некоторый абстрактный класс моделей. Модель M назовем K -неразложимой, если в любом разложении M в подпрямое произведение моделей класса K одно из проектирований является изоморфизмом.

Теорема 2. *Абстрактный класс K моделей тогда и только тогда содержит всевозможные подпрямые произведения своих моделей, когда в решетке $R(M)$ всех моделей типа K , определенных на произвольном множестве M , совокупность $K(M)$ моделей класса K является полной нижней подполурешеткой в $R(M)$, т. е. когда $K(M)$ содержит произвольные произведения (в смысле произведений в $R(M)$) своих моделей.*

Действительно, если M_0 — подпрямое произведение моделей A^α класса K по проектированиям α множества M на A^α , то согласно сделанному замечанию модель A^α можно рассматривать как модель M_α на M_0 , и утверждение, что модель M_0 есть подпрямое произведение моделей A^α , оказывается равносильным утверждению, что M_0 есть решеточное произведение моделей M_α в соответствии с утверждением теоремы 2.

Теорема 3. *Для того чтобы модель A класса K была подпрямым произведением K -неразложимых K -моделей, необходимо и достаточно, чтобы для каждого основного отношения P_s и каждого a_1, \dots, a_{n_s} из A , обращающих в ложное утверждение $P_s(a_1, \dots, a_{n_s})$, существовали такие b_1, \dots, b_{n_s} в A и такой предикат P_t , чтобы совокупность K -моделей, содержащих A и обращающих в ложное утверждение $P_t(b_1, \dots, b_{n_t})$, имела хотя бы одну максимальную модель $A(s, b)$, в которой утверждение $P_s(a_1, \dots, a_{n_s})$ было ложным.*

Предположим, что условия максимальности выполнены. Обозначим через A_0 подпрямое произведение всех моделей $A(s, b)$, беря в качестве проектирований естественные отображения A на $A(s, b)$. Отображение A на A_0 является изоморфизмом, и следует проверить только K -неразложимость моделей $A(s, b)$. Но всякая K -модель B на $A(s, b)$ будет и K -моделью на A , содержащей $A(s, b)$. Ввиду максимальности $A(s, b)$ утверждение $P_s(b_1, \dots, b_{n_s})$ должно быть истинным в B , если $B \neq A(s, b)$. Иными словами, в любом подпрямом произведении истинно гомоморфных образов модели $A(s, b)$ утверждение $P_s(b_1, \dots, b_{n_s})$ будет истинным, а потому подпрямое произведение не будет изоморфным $A(s, b)$.

Пусть, наоборот, K -модель A есть подпрямое произведение K -неразложимых K -моделей A^α , содержащих A , и пусть отношение $P_s(a_1, \dots, a_{n_s})$ ложно в A . Тогда оно ложно и в некоторой модели A^α . Если бы для каждого отношения $P_t(b_1, \dots, b_{n_t})$, ложного в A^α , существовала модель $A(s, b)$, большая A^α , в которой $P_t(b_1, \dots, b_{n_t})$ остава-

лось бы ложным, то A^α была бы подпрямым произведением моделей $A(s, b)$, вопреки предположенной неразложимости A^α . Поэтому найдется ложное в A^α утверждение $P_t(b_1, \dots, b_{n_t})$, являющееся истинным во всех истинных гомоморфных K -образах модели A^α , т. е. A^α будет максимальной K -моделью, в которой $P_t(b_1, \dots, b_{n_t})$ ложно.

Систему моделей назовем цепью, если из любых двух моделей системы одна содержится в другой. Из теоремы 3 и леммы Цорна вытекает

Замечание. K -модель M заведомо разложима в подпрямое произведение K -неразложимых K -моделей, если сумма K -моделей любой цепи из $R(M)$ есть снова K -модель.

При помощи этого замечания легко доказывается основная Теорема 4. В любом классе K моделей, характеризуемом произвольной системой аксиом вида (1) и произвольной системой аксиом вида

$$(x_1) \dots (x_m) \mathfrak{B}(x_1, \dots, x_m), \quad (2)$$

где $\mathfrak{B}(x_1, \dots, x_m)$ составлено из предложений вида $P_s(x_{i_1}, \dots, x_{i_{n_s}})$ при помощи операций $\&, \vee, \neg$, каждая модель может быть разложена в подпрямое произведение K -неразложимых K -моделей.

Класс K может быть представлен как пересечение класса K_1 моделей, характеризуемых аксиомами вида (1), и класса K_2 моделей, характеризуемых аксиомами вида (2). По теореме 1 в классе K_1 сумма K_1 -моделей произвольной цепи Z -из $R(M)$ есть K_1 -модель. В частности, K_1 -моделью будет сумма S K -моделей цепи Z . С другой стороны, если бы для некоторых x_1, \dots, x_m из M выражение $\mathfrak{B}(x_1, \dots, x_m)$ оказалось ложным в модели S , то в цепи Z нашлась бы K -модель M_0 , в которой $\mathfrak{B}(x_1, \dots, x_m)$ было бы так же ложным, в противоречие с выполненностью в M_0 аксиомы (2). Поэтому сумма S принадлежит классу K_2 , откуда $S \in K$. Из замечания теперь следует, что в классе K теорема о разложимости имеет место.

В частности, теорема о разложимости справедлива для алгебр, удовлетворяющих произвольной системе универсальных аксиом вида (2). К таким классам, например, относятся классы колец, вложимых в тела, колец без делителей нуля, полугрупп, вложимых в группы, и т. п.

Другим примером, когда теорема о разложимости имеет место, может служить класс направленных множеств, характеризующийся аксиомами

$$(x)(y)(Ez)(x < z \& y < z), \\ (x)(y)(z)(x \nless y \vee y \nless z \vee x < z \& x \nless y \vee y \nless x).$$

Однако, если в направленных множествах основными отношениями считать \equiv и \nless , то всякая K -модель будет допускать собственное разложение в подпрямое произведение больших моделей, и теорема о разложимости не будет иметь место в классе K . Действительно, пусть в направленном множестве M имеем $a < b < c$. Множество M упорядочиваем способами M_1 и M_2 следующим образом: для элементов x, y в M_1 полагаем $x < y$ тогда и только тогда, когда в M выполнено $x < y$ и одновременно не выполнено $a \nless x < y \nless b$. Способ M_2 получается заменой в определении элементов a, b соответственно через b, c . Ясно, что при основном отношении \nless упорядоченное множество M является подпрямым произведением M_1 и M_2 при тождественных отображениях M на M_1, M_2 в качестве проектирований.

Поступило
13 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Биркгоф, Теория структур, 1952. ² G. Pickert, Math. Zs., 57, 395 (1953). ³ A. L. Foster, Math. Zs., 58, 306 (1953); 59, 191 (1953). ⁴ L. Fuchs, Acta Math. Acad. Hungar., 3, 103 (1952). ⁵ A. Tarski, Proc. Acad. van Wetensch. (A), 57, 572 (1954). ⁶ A. Horn, J. of Symb. Logic, 16, 14 (1951).

В. П. МАСЛОВ

ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ОТ ДИСКРЕТНОГО СПЕКТРА К НЕПРЕРЫВНОМУ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 9 III 1956)

В настоящей заметке обобщены на многомерный случай некоторые результаты по классическому и квазиклассическому приближениям квантовой механики, полученные автором ранее для одномерного уравнения Шредингера.

В заметке ⁽¹⁾ автором была доказана обобщенная сходимость собственных функций одномерного уравнения Шредингера при $\hbar \rightarrow 0$ к линейной комбинации δ -функций. Из доказанной ниже теоремы 1 следует, что собственные функции многомерного оператора Гамильтона сходятся в определенном смысле при $\hbar \rightarrow 0$ к комбинациям многомерных δ -функций. Этот результат справедлив для любого квантовомеханического оператора, соответствующего физической величине, которую можно измерить, т. е. подобрать оператор Гамильтона, коммутирующий с ней (см. ⁽²⁾, примечание на стр. 41).

В заметке ⁽¹⁾ строго обоснована асимптотика собственных функций в одномерном случае. В трехмерном случае для уравнения Шредингера, если потенциальная функция имеет один минимум, известна функция $\mu_n(\hbar)$, дающая асимптотику собственных значений при $\hbar \rightarrow 0$, причем при $\mu_n(\hbar) \rightarrow \lambda$ расстояние между соседними точками спектра имеет порядок $\frac{n \rightarrow \infty}{\hbar \rightarrow 0}$ док \hbar ⁽³⁾. Как вытекает из доказанной ниже теоремы 2, если найдется такая функция R_n , что

$$-\frac{\hbar}{2m} \Delta R_n + \frac{1}{\hbar} u(x, y, z) R_n - \frac{1}{\hbar} \mu_n(\hbar) R_n \rightarrow 0$$

по норме при $\hbar \rightarrow 0$ и $\mu_n(\hbar) \rightarrow \lambda$, то R_n будет асимптотикой собственной функции оператора Гамильтона.

Перейдем теперь к формулировке задачи с точки зрения теории возмущений.

Мы будем рассматривать последовательность самосопряженных операторов A_n с общей всюду плотной областью определения D в гильбертовом пространстве H , сходящихся к A в том смысле, что A есть замыкание оператора $\lim_{n \rightarrow \infty} A_n$, определенного в D . Спектр A_n будем предполагать дискретным.

Обычно в теории возмущений рассматривается такая сходимость, при которой собственные функции предельного оператора являются нулевым приближением для собственных функций операторов A_n . Но если спектр оператора A непрерывен, то он имеет лишь обобщенные собственные функции, которые могут служить нулевым приближением для собственных функций A_n лишь в некотором условном смысле. Это выясняется в теореме 1. По обобщенным собственным функциям предельного оператора ничего нельзя ска-

зать об асимптотике собственных функций операторов A_n при больших n . Проблеме нахождения последних посвящена теорема 2.

Особенность сходимости при переходе от дискретного спектра к непрерывному заключается, в том, что, с одной стороны, сходятся собственные значения, а с другой, — собственные функции; при этом не существует одной определенной спектральной меры, общей всем операторам A и A_n . Поэтому целесообразно ввести определение сходимости в среднем по переменной мере.

Определение. Если $\mu_n(\Delta) \rightarrow \mu(\Delta)$ ($\mu_n(\Delta)$ — меры интервала Δ) для всех Δ , а $\int \{f_n - f\}^2 d\mu_n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0$, то f_n сходятся к f в среднем по переменной мере.

Обозначения: $g^{(\alpha)}$ ($\alpha = 1, \dots$) — порождающий базис для оператора A ; E_λ и $E_\lambda^{(n)}$ — спектральные функции операторов A и A_n ; f — основная функция по Шварцу; $f^{(\alpha)}$ проекция f на подпространство, порождаемое векторами $E_\lambda g^{(\alpha)}$.

Теорема 1. Пусть обобщенные собственные функции оператора A , понимаемые в смысле Гельфанда и Костюченко (4)

$$\frac{d(E_\lambda g^{(\alpha)}, f^{(\alpha)})}{d(E_\lambda g^{(\alpha)}, g^{(\alpha)})}, \quad (1)$$

непрерывно зависят от λ .

Тогда:

1. Собственные функции операторов A_n , рассматриваемые как функционалы на $f^{(\alpha)}$, сходятся в среднем по переменной спектральной мере к обобщенной собственной функции (1) оператора A .

2. Для каждой обобщенной собственной функции (1) оператора A , отвечающей данному λ , найдется последовательность $\{\lambda_n\}$ собственных значений операторов A_n $\lambda_n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \lambda$ такая, что соответствующая им последовательность собственных функций, рассматриваемых как функционалы на $f^{(\alpha)}$, будет сходиться к (1)*.

Доказательство. Рассмотрим выражение

$$\begin{aligned} & \int \left\{ \frac{d(E_\lambda g^{(\alpha)}, f^{(\alpha)})}{d(E_\lambda g^{(\alpha)}, g^{(\alpha)})} - \frac{d(E_\lambda^{(n)} g^{(\alpha)}, f^{(\alpha)})}{d(E_\lambda^{(n)} g^{(\alpha)}, g^{(\alpha)})} \right\}^2 d(E_\lambda^{(n)} g^{(\alpha)}, g^{(\alpha)}) = \\ &= \int \left\{ \frac{d(E_\lambda g^{(\alpha)}, f^{(\alpha)})}{d(E_\lambda g^{(\alpha)}, g^{(\alpha)})} \right\}^2 d(E_\lambda^{(n)} g^{(\alpha)}, g^{(\alpha)}) - 2 \int \frac{d(E_\lambda g^{(\alpha)}, f^{(\alpha)})}{d(E_\lambda g^{(\alpha)}, g^{(\alpha)})} d(E_\lambda^{(n)} g^{(\alpha)}, f^{(\alpha)}) + \\ &+ \int \left\{ \frac{d(E_\lambda^{(n)} g^{(\alpha)}, f^{(\alpha)})}{d(E_\lambda^{(n)} g^{(\alpha)}, g^{(\alpha)})} \right\}^2 d(E_\lambda^{(n)} g^{(\alpha)}, g^{(\alpha)}) \end{aligned} \quad (2)$$

Первые два члена в правой части равенства (2) стремятся, соответственно, к $(f^{(\alpha)}, f^{(\alpha)})$ и $-2(f^{(\alpha)}, f^{(\alpha)})$ в силу того, что $\frac{d(E_\lambda g^{(\alpha)}, f^{(\alpha)})}{d(E_\lambda g^{(\alpha)}, g^{(\alpha)})}$ непрерывно зависит от λ по условию, а $E_\lambda^{(n)} g^{(\alpha)} \rightarrow E_\lambda g^{(\alpha)}$ по известной теореме Реллиха. Последний член есть квадрат проекции $f^{(\alpha)}$ на подпространство, порождаемое векторами $E^{(n)}(\Delta) g^{(\alpha)}$. Из того, что $E^{(n)}(\Delta) g^{(\alpha)} \rightarrow E(\Delta) g^{(\alpha)}$, вытекает, что

$$\int \left\{ \frac{d(E_\lambda^{(n)} g^{(\alpha)}, f^{(\alpha)})}{d(E_\lambda^{(n)} g^{(\alpha)}, g^{(\alpha)})} \right\}^2 d(E_\lambda^{(n)} g^{(\alpha)}, g^{(\alpha)}) \xrightarrow{n \rightarrow \infty} (f^{(\alpha)}, f^{(\alpha)}).$$

* В том смысле, что функционалы $F_n(f^{(\alpha)}) \xrightarrow{n \rightarrow \infty} F(f^{(\alpha)})$ для любого $f^{(\alpha)}$.

Таким образом, правая часть равенства (2) стремится к нулю. Первая часть теоремы доказана.

Докажем вторую часть утверждения. Нам нужно доказать, что для любых $\delta > 0$ и $\varepsilon > 0$ найдется $N_{\delta, \varepsilon}$ такое, что при каждом $n > N_{\delta, \varepsilon}$ спектр оператора A_n будет содержать точку $\lambda^{(n)}$, удовлетворяющую условиям:

$$|\lambda^{(0)} - \lambda^{(n)}| < \delta,$$

$$\left\{ \frac{d(E_\lambda g^{(\alpha)}, f^{(\alpha)})}{d(E_\lambda g^{(\alpha)}, g^{(\alpha)})} - \frac{d(E_\lambda^{(n)} g^{(\alpha)}, f^{(\alpha)})}{d(E_\lambda^{(n)} g^{(\alpha)}, g^{(\alpha)})} \right\}_{\lambda=\lambda^{(n)}} < \varepsilon.$$

Предположим, что это утверждение неверно, т. е. предположим, что существуют такие $\varepsilon > 0$ и $\delta > 0$ и такая подпоследовательность операторов A_{n_k} , что

$$\left\{ \frac{d(E_\lambda g^{(\alpha)}, f^{(\alpha)})}{d(E_\lambda g^{(\alpha)}, g^{(\alpha)})} - \frac{d(E_\lambda^{(n_k)} g^{(\alpha)}, f^{(\alpha)})}{d(E_\lambda^{(n_k)} g^{(\alpha)}, g^{(\alpha)})} \right\}_{\lambda=\lambda^{(n_k)}} > \varepsilon.$$

Будет оставаться больше ε для всех $\lambda^{(n_k)}$, лежащих в δ -окрестности точки $\lambda^{(0)}$. Это противоречит неравенству

$$\int_{\lambda^{(0)}-\delta}^{\lambda^{(0)}+\delta} \left\{ \frac{d(E_\lambda g^{(\alpha)}, f^{(\alpha)})}{d(E_\lambda g^{(\alpha)}, g^{(\alpha)})} - \frac{d(E_\lambda^{(n_k)} g^{(\alpha)}, f^{(\alpha)})}{d(E_\lambda^{(n_k)} g^{(\alpha)}, g^{(\alpha)})} \right\}^2 d(E_\lambda^{(n_k)} g^{(\alpha)}, g^{(\alpha)}) > \varepsilon (E^{(n_k)} [\lambda^{(0)} - \delta, \lambda^{(0)} + \delta] g^{(\alpha)}, g^{(\alpha)}),$$

поскольку левая его часть, по доказанному, стремится к нулю при $n_k \rightarrow \infty$, а правая к $\varepsilon E[\lambda^{(0)} - \delta, \lambda^{(0)} + \delta] \neq 0$.

Теорема 2. Пусть $\mu_{m-1}^{(n)}, \mu_m^{(n)}, \mu_{m+1}^{(n)}$ — соответственно, первые члены асимптотик собственных значений $\lambda_{m-1}^{(n)}, \lambda_m^{(n)}, \lambda_{m+1}^{(n)}$ для операторов A_n . Тогда, если существуют такие $R_m^{(n)} \subset H$ и $x_m^{(n)}$ более высокого порядка малости, чем $\mu_m^{(n)} - \mu_{m-1}^{(n)}$ и $\mu_{m+1}^{(n)} - \mu_m^{(n)}$, что

$$A_n R_m^{(n)} - (\mu_m^{(n)} + x_m^{(n)}) R_m^{(n)} = O_m^{(n)};$$

$$\|R_m^{(n)}\| = 1;$$

$$\|O_m^{(n)}\| \left\{ \frac{1}{\mu_m^{(n)} - \mu_{m-1}^{(n)}} + \frac{1}{\mu_{m+1}^{(n)} - \mu_m^{(n)}} \right\} = \sigma_m^{(n)} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0,$$

то

$$\|\psi_m^{(n)} - R_m^{(n)}\| < c \sigma_m^{(n)} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0,$$

где $\psi_m^{(n)}$ принадлежит подпространству собственных функций A_n собственного значения $\lambda_m^{(n)}$; c не зависит от n .

Доказательство. Рассмотрим самосопряженный оператор

$$B_n f = A_n f - R_m^{(n)} (O_m^{(n)}, f) - O_m^{(n)} (R_m^{(n)}, f) + (O_m^{(n)}, R_m^{(n)}) f;$$

$R_m^{(n)}$ — его собственная функция; $\lambda_m^{(n)} + x_m^{(n)}$ — его собственное значение. Обозначим через $R_z^{(B_n)}$ резольвенту B_n в точке z , принадлежащей резольвентному множеству оператора B_n ; $R_z^{(A_n)}$ — резольвента A_n . Пусть d_n — расстояние от $\lambda_m^{(n)}$ до ближайшей точки спектра оператора A_n ; Δ_n — про-

межуток $\{\lambda_m^{(n)} + d_n/2, \lambda_m^{(n)} - d_n/2\}$; E_{A_n} и E_{B_n} — спектральные функции A_n и B_n . Тогда

$$\begin{aligned} \|E_{A_n}(\Delta_n) - E_{B_n}(\Delta_n)\| &= \left\| \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma_n} \{R_z^{(A_n)} - R_z^{(B_n)}\} dz \right\| \leq \\ &\leq \frac{1}{2\pi} \int_{\Gamma_n} \|R_z^{(B_n)} - R_z^{(A_n)}\| |dz| \leq \frac{d_n}{2} \|R_z^{(B_n)} - R_z^{(A_n)}\| = \\ &= \frac{d_n}{2} \|R_z^{(A_n)}\| \sum_{v=1}^{\infty} \|(A_n - B_n) R_z^{(A_n)}\|^v \leq \frac{d_n}{2} \left[\frac{3}{d_n} \sum_{v=1}^{\infty} \left\{ \frac{\|O_m^{(n)}\|}{d_n} \right\}^v \right] = \\ &= \frac{3}{2} \frac{\|O_m^{(n)}\|}{d_n} \frac{1}{1 - \frac{\|O_m^{(n)}\|}{d_n}} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь Γ_n — окружность с центром в точке $\lambda_m^{(n)}$ и радиусом $d_n/2$. Тот факт, что эти точки принадлежат при достаточно большом n резольвентному множеству $R_z^{(B_n)}$, следует из самих неравенств (3).

Из неравенств (3) вытекает утверждение теоремы.

В заключение автор приносит глубокую благодарность своему научному руководителю С. В. Фомину и А. Н. Тихонову за ценную помощь, а также участникам семинара А. Н. Тихонова за дискуссию*.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
25 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. П. Маслов, ДАН, 94, № 4 (1954). ² Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, 1948. ³ D. Ray, Trans. Am. Math. Soc., № 77, 299 (1954). ⁴ И. М. Гельфанд, А. Г. Костюченко, ДАН, 103, № 3 (1955).

* Уже во время подготовки работы к печати нам стало известно, что М. К. Гаурин развивал такие же методы, как в доказательстве второй теоремы, для оценок собственных функций и собственных значений самосопряженного оператора.

В. П. КОРОБЕЙНИКОВ

ЗАДАЧА О СИЛЬНОМ ТОЧЕЧНОМ ВЗРЫВЕ В ГАЗЕ ПРИ НУЛЕВОМ ГРАДИЕНТЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 14 V 1956)

1. Постановка задачи о сильном точечном взрыве дана Л. И. Седовым ⁽¹⁾. Он получил полное решение задачи в случае адиабатических движений газа за фронтом ударной волны. Ниже мы даем решение аналогичной задачи, когда вместо условия адиабатичности предполагается наличие интенсивного теплообмена. Вследствие этого принято, что в области возмущенного движения отсутствует градиент температуры, т. е. $\partial T / \partial r = 0$. Так же как и в случае задачи, рассмотренной Л. И. Седовым, в рассматриваемой нами задаче одномерное неустановившееся движение газа со сферической симметрией является автомодельным ^(2,3) и зависит от параметров: E_0 — энергия взрыва, ρ_1 — плотность невозмущенного газа, γ — показатель адиабаты, r — расстояние от центра взрыва, t — время (начальное давление газа $p_1 = 0$ по предположению о том, что взрыв сильный).

2. Для скорости, плотности и температуры можем написать формулы

$$u = cf(\lambda), \quad \rho = \rho_1 g(\lambda), \quad T = \frac{c^2}{R} \theta_2; \quad (1)$$

здесь c — скорость фронта ударной волны, R — газовая постоянная, θ_2 — некоторая постоянная. За независимое переменное λ примем величину

$$\lambda = \frac{r}{r_2},$$

где $r_2 = r_2(t)$ — радиус ударной волны.

В силу автомодельности задачи зависимость $r_2(t)$ и $c(t)$ можно определить ^(1,3):

$$r_2(t) = \left(\frac{E}{\rho_1}\right)^{1/2} t^{2/3}, \quad c(t) = \frac{2}{5} \frac{r_2}{t},$$

где E — величина, пропорциональная энергии E_0 .

Для определения функций $f(\lambda)$, $g(\lambda)$ имеем два обыкновенных дифференциальных уравнения:

$$\begin{aligned} \theta_2 \frac{g'}{g} &= \frac{3}{2} f + (\lambda - f) f', \\ f' &= -\frac{2f}{\lambda} + (\lambda - f) \frac{g'}{g}, \end{aligned} \quad (2)$$

которые получены из уравнения импульсов и уравнения неразрывности с учетом автомодельности и условия $\partial T / \partial r = 0$.

Из условий сохранения масс и количества движения при переходе через ударную волну находим граничные условия для $f(\lambda)$ и $g(\lambda)$ на

фронте ударной волны:

$$\begin{aligned} f(1) = f_2 &= \frac{1}{2} (1 + \sqrt{1 - 4\theta_2}), \\ g(1) = g_2 &= \frac{1}{1 - f_2}. \end{aligned} \quad (3)$$

Кроме того имеем условие в центре симметрии $f(0) = 0$.

Из системы уравнений (2) и граничных условий (3) следует, что функции $f(\lambda)$ и $g(\lambda)$ не зависят от γ . Величина γ является существенной в данной задаче только при подсчете баланса энергии. Легко видеть, что кинетическая и тепловая энергии в возмущенной области постоянны в отдельности, причем должно иметь место равенство

$$E_0 = 0,64 \pi E \left(k + \frac{\theta_2}{3(\gamma - 1)} \right), \quad (4)$$

где k — абсолютная отвлеченная постоянная. Равенство (4) дает в явном виде зависимость постоянной E от энергии взрыва E_0 и γ .

Из системы (2) для определения функции $f(\lambda)$ получаем одно дифференциальное уравнение

$$f' = \frac{f}{\lambda} \left[\frac{-2\theta_2 + 1,5 \lambda (\lambda - f)}{\theta_2 - (f - \lambda)^2} \right]. \quad (5)$$

Из первого уравнения системы (2) находим

$$\theta_2 \ln \frac{g}{g_2} = \frac{1}{2} \int_1^\lambda f d\lambda + \frac{f_2^2 - f^2}{2} + \lambda f - f_2. \quad (6)$$

После того, как функция $f(\lambda)$ будет найдена, $g(\lambda)$ легко определить, пользуясь формулой (6).

3. Уравнение (5) в области течения за фронтом ударной волны имеет особые точки:

$$A(4/3 \sqrt{\theta_2}, \sqrt{\theta_2}), \quad B(\sqrt{\theta_2}, 0), \quad O(0, 0).$$

В особой точке A имеем седло. Особая точка B — узел, причем в точку B входит интегральная кривая $f = 0$. Особая точка O — седло. В нее входят две интегральные кривые: прямая $\lambda = 0$ и прямая $f = 0$.

Задача об отыскании функции $f(\lambda)$ сводится к нахождению интегральной кривой уравнения (5), идущей от точки с координатами $(1, f_2)$, через особую точку A в особую точку B .

Интегральные кривые уравнения (5) параметрически зависят от неизвестной постоянной θ_2 . Параметр θ_2 следует выбрать так, чтобы искомая интегральная кривая удовлетворяла граничному условию для f при $\lambda = 1$ и проходила через точку A .

4. В результате расчетов найдено, что $\theta_2 = 0,244$, $k = 0,032$ и построены кривые $f(\lambda)$ и $g(\lambda)$, представленные на рис. 1.

Таким образом, от центра до значения $r = \sqrt{\theta_2} r_2$ газ находится в покое. Далее с ростом r скорость газа увеличивается по закону, близкому к линейному.

Плотность в окрестности центра постоянна и, начиная от $r = \sqrt{\theta_2} r_2$, возрастает. Из уравнения состояния газа

$$p = R \rho T \quad (7)$$

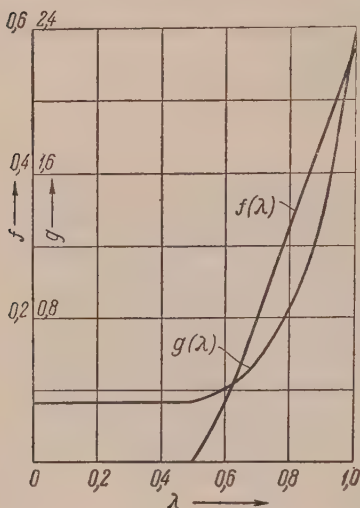


Рис. 1

следует, что в фиксированный момент времени давление качественно ведет себя так же как и плотность.

5. Данную задачу можно рассмотреть также и для случаев плоской и цилиндрической симметрии. Задача о сильном взрыве для случаев плоской и цилиндрической симметрии в предположении адиабатичности течения за фронтом волны была решена Л. И. Седовым⁽¹⁾.

Отметим также, что предыдущее решение, построенное для уравнения состояния (7), может быть распространено на более широкие классы уравнений состояния.

Автор весьма признателен Л. И. Седову за ряд важных указаний.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
5 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. И. Седов, ДАН, 52, № 1 (1946). ² Л. И. Седов, Прикладн. матем. и мех., 4 (1945). ³ Л. И. Седов, Методы подобия и размерности в механике, М., 1954.

А. К. АНАНЯН

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ МУТНОСТИ В ПОТОКЕ С ПОПЕРЕЧНОЙ ЦИРКУЛЯЦИЕЙ

(Представлено академиком А. И. Некрасовым 10 III 1956)

Многочисленные опыты показали ⁽¹⁾, что если в параллеле-струйном потоке имеет место процесс заиливания, то возбуждая в этом потоке поперечную циркуляцию (например, путем изгиба водовода или направляющими М. В. Потапова), процесс заиливания можно уменьшить или прекратить полностью в зависимости от интенсивности поперечной циркуляции. Для определения влияния поперечной циркуляции на перенос наносов в первом приближении достаточно получить изолинии мутности в циркуляционном и в соответствующем параллеле-струйном потоках. Путем сопоставления изолиний мутности, можно выяснить, насколько поперечная циркуляция влияет на процесс перераспределения мутности по сечению водовода.

В основу исследования мы кладем диффузионную теорию движения наносов с теми ограничениями области ее применимости, которые установлены опытами Н. А. Михайловой ⁽²⁾, и теоретическими исследованиями Г. И. Баренблатта ⁽³⁾.

В данной работе исследуется распределение мутности в циркуляционном потоке при движении жидкости на повороте водовода. Как известно, в потоке при его вступлении на закругление возбуждаются поперечные течения. Энергия движения последних вызвана работой центробежных сил и поэтому постепенно нарастает по длине потока. Но вследствие возрастания поперечных скоростей увеличивается и работа сил вязкости, поглощающая все большую долю работы центробежных сил, ввиду чего темп нарастания энергии поперечного движения уменьшается и последняя стремится к некоторой постоянной величине.

Поток, покинувший изогнутую часть русла, содержит определенную энергию поперечного движения. Эта энергия постепенно рассеивается благодаря вязким силам. Указанный выше процесс нарастания и затухания энергии поперечной циркуляции происходит приблизительно по экспоненциальному закону ^(1, 4). Уравнения установившегося движения воды с наносами можно получить из дифференциальных уравнений виртуальной диффузии ^(5, 4), если исходить из выражения для расхода наносов $(q_s)_n = -\frac{A}{\rho} \frac{\partial \bar{S}}{\partial n}$ (это есть выражение основной гипотезы диффузионной теории движения наносов). Записав дифференциальное уравнение движения воды с наносами в цилиндрических координатах, получим

$$U_R \frac{\partial \bar{S}}{\partial R} - \frac{U_\theta}{R} \frac{\partial \bar{S}}{\partial \theta} + U_y \frac{\partial \bar{S}}{\partial y} = \frac{gA}{\gamma} \left(\frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial R^2} + \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial \theta^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial \bar{S}}{\partial R} + \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial y^2} \right) + \frac{g}{\gamma} \left(\frac{\partial A}{\partial R} \frac{\partial \bar{S}}{\partial R} + \frac{1}{R^2} \frac{\partial A}{\partial \theta} \frac{\partial \bar{S}}{\partial \theta} + \frac{\partial A}{\partial y} \frac{\partial \bar{S}}{\partial y} \right) - \omega_0 \frac{\partial \bar{S}}{\partial y}, \quad (1)$$

где \bar{S} — удельное объемное содержание взвешенных частиц в единице объема жидкости; ω_0 — гидравлическая крупность наносов.

Для осесимметричного потока уравнение (1) можно представить в виде

$$\frac{\partial A}{\gamma} \left(\frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial R^2} + \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial y^2} \right) + \frac{g}{\gamma} \left(\frac{\partial A}{\partial R} - \frac{\gamma}{g} U_R + \frac{A}{R} \right) \frac{\partial \bar{S}}{\partial Q} + \left(\frac{g}{\gamma} \frac{\partial A}{\partial y} - U_y - w_0 \right) \frac{\partial \bar{S}}{\partial y} = 0. \quad (2)$$

Для параллеле-струйного потока уравнение (1) несколько упрощается и принимает вид

$$\frac{gA}{\gamma} \left(\frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial y^2} \right) + \frac{g}{\gamma} \frac{\partial A}{\partial x} \frac{\partial \bar{S}}{\partial x} + \left(\frac{g}{\gamma} \frac{\partial A}{\partial y} - w_0 \right) \frac{\partial \bar{S}}{\partial y} = 0. \quad (3)$$

Здесь ось y направлена вертикально вниз, ось z — вдоль потока, ось x — перпендикулярно к первым двум направлениям. Начало координат расположено на свободной поверхности потока.

Изолинии мутности в циркуляционном и параллеле-струйном потоках можно получить после решения соответствующего из уравнений (1), (2), (3) при определенных граничных условиях.

Прежде чем перейти к установлению граничных условий, отметим, что мы считаем заданными продольные скорости U_z в лотке до поворота водовода. При заданном поле продольных скоростей поле скоростей поперечной циркуляции U_x , U_y для осесимметричного потока ⁽⁶⁾ определяется уравнением

$$\frac{\partial^2}{\partial R^2} \left(A \frac{\partial^2 F}{\partial R^2} \right) - \frac{\partial^2}{\partial R^2} \left(A \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} \right) - \frac{\partial^2}{\partial y^2} \left(A \frac{\partial^2 F}{\partial R^2} \right) + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \left(A \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} \right) + 4 \frac{\partial^2}{\partial R \partial y} \left(A \frac{\partial^2 F}{\partial R \partial y} \right) = -2\rho U_z \frac{\partial U_z}{\partial y} \quad (4)$$

и граничными условиями

$$F|_{\Gamma} = 0; \quad \left[\frac{\delta A}{\mu} \frac{\partial^2 F}{\partial n^2} + \frac{\partial F}{\partial n} \left(1 - \frac{\delta A}{\mu r_0} \right) \right] \Big|_{\Gamma} = 0. \quad (5)$$

F — функция поперечной циркуляции, которая связана с компонентами скоростей поперечной циркуляции равенствами

$$U_x = \frac{1}{R} \frac{\partial F}{\partial y}, \quad U_y = -\frac{1}{R} \frac{\partial F}{\partial x}. \quad (6)$$

Коэффициент турбулентного перемешивания A для любой формы и размеров водовода определяется теоретически по методу, изложенному в работе ⁽⁷⁾.

При эллиптической эпюре распределения продольных скоростей интеграл уравнения (4) для прямоугольного водовода можно представить в следующем виде ⁽⁸⁾ (задача решается вариационным методом Ритца):

а) горизонтальная составляющая скорости

$$U_x = -\frac{B_1}{R} \left\{ M \left[\lambda' \cos \frac{\pi x}{2a} + \left(\frac{x}{a} \right)^2 - 1 \right] \left[\mu' \cos \frac{\pi y}{h} + 3 \left(\frac{y}{h} \right)^2 - 1 \right] + M_1 \left[\lambda'_1 \cos \frac{3\pi x}{2a} + \left(\frac{x}{a} \right)^2 - 1 \right] \left[3\mu'_1 \cos \frac{3\pi y}{h} + 3 \left(\frac{y}{h} \right)^2 - 1 \right] \right\}; \quad (7)$$

б) вертикальная составляющая скорости

$$U_y = \frac{B_2}{R} \left\{ M \left[-\frac{\pi \lambda'}{2} \sin \frac{\pi x}{2a} + 2 \left(\frac{x}{a} \right) \right] \left[\mu' \sin \frac{\pi y}{h} + \left(\frac{y}{h} \right)^3 - \left(\frac{y}{h} \right) \right] + M_1 \left[-\frac{3}{2} \lambda'_1 \sin \frac{3\pi x}{2a} + 2 \left(\frac{x}{a} \right) \right] \left[\mu'_1 \sin \frac{3\pi y}{h} + \left(\frac{y}{h} \right)^3 - \left(\frac{y}{h} \right) \right] \right\}. \quad (8)$$

Параметры B_1 , B_2 и константы λ' , λ'_1 , μ' , μ'_1 определяются по формулам, приведенным в работе (8).

Нами получены также интегралы уравнения (4) для других форм водовода (круг, трапеция, треугольник) при различных предположениях о виде эпюры распределения продольных скоростей (4, 8).

Теперь необходимо установить граничные условия для уравнений (1)–(3), т. е. найти мутность потока S_0 вблизи смоченной поверхности водовода и на свободной поверхности жидкости, если движение безнапорное. Придонную мутность в параллельно-струйном потоке приближенно можно определить по формуле М. А. Великанова (9, 10), которую после несложных преобразований можно представить в виде

$$S_0 = \frac{ciV\sqrt{gh}i}{\chi a_0 w_0} = \frac{c\gamma}{\chi(\gamma_n - \gamma)} \frac{i}{w_0} \frac{1}{V_\rho} \tau_{yz}^{1/3}, \quad (9)$$

где τ_{yz} — напряжение в придонном слое потока; c и χ — постоянные численные значения которых приводятся в работе (10).

Для установления придонной мутности в циркуляционном потоке, очевидно, необходимо определить касательные напряжения, которые возникают в потоке вследствие поперечной циркуляции. Для осесимметрического движения суммарные касательные напряжения в придонном слое потока можно определять по формуле

$$\tau_c = \sqrt{\tau_{yx}^2 + \tau_{yz}^0}, \quad (10)$$

где τ_{yz} — напряжение в придонном слое потока, возникающее от продольного течения: $\tau_{yz} = \gamma R_0 i$; τ_{yx} — напряжение, возникающее вследствие поперечной циркуляции.

При данном поле скоростей поперечной циркуляции напряжение τ_{yx} можно определить по формуле

$$\tau_{yx} = A \left(\frac{\partial U_x}{\partial y} + \frac{\partial U_y}{\partial x} \right). \quad (11)$$

С учетом выражений (7), (8) τ_{yx} в придонном слое потока можно определить по формуле

$$\tau_{yx} = \frac{pa^2 U_{\max}}{Rh} \rho \left\{ M \left[\frac{4}{\pi} \left(1 + \frac{\delta A}{\mu a} \right) \cos \frac{\pi x}{2a} + \left(\frac{x}{a} \right)^2 - 1 \right] + M_1 \left[-\frac{4}{3\pi} \left(1 + \frac{\delta A}{\mu a} \right) \cos \frac{3\pi x}{2a} + \left(\frac{x}{a} \right)^2 - 1 \right] \right\}, \quad (12)$$

где a — полуширина водовода; h — глубина потока; p , δ , M и M_1 определяются по формулам, приведенным в (4, 8).

После нахождения суммарного напряжения τ_c можно определить придонную мутность S_0 в осесимметричном циркуляционном потоке путем замены напряжения τ_{yz} в формуле (9) напряжением τ_c , а именно:

$$S_0 = \frac{c\gamma}{\chi(\gamma_n - \gamma)} \frac{i}{V_\rho} [\tau_{yz}^2 + \tau_{yx}^2]^{1/4}. \quad (13)$$

Для определения напряжения в придонном слое потока, в котором движение происходит с переменной по длине водовода поперечной циркуляцией, необходимо учитывать, кроме указанных выше напряжений, еще те дополнительные напряжения, которые возникают в потоке вследствие затухания или нарастания поперечной циркуляции. При наличии поперечной циркуляции нарушается гидростатический закон распределения давлений в потоке. На участке водовода, где циркуляция переменная (за поворотом),

указанные давления также будут меняться (1, 4). Вследствие изменения давления в потоке возникают дополнительные напряжения. Для их нахождения составляем уравнение динамического равновесия для отсека потока, выделенного в пределах участка водовода, где происходит затухание поперечной циркуляции (например, за поворотом водовода). После простых преобразований из уравнения динамического равновесия получаем $\tau_{yz,z} = \partial P / \partial z$, где P — суммарное избыточное циркуляционное давление (1, 4). Оно приближенно определяется по формуле (1, 4)

$$P = 4\gamma \frac{U_c^2}{2g} e^{-2mz} \int_0^b \int_0^h \left[1 - \left(\frac{h^2}{h^2 + b^2} \sin^2 \frac{\pi x}{b} + \frac{h^2}{h^2 + b^2} \sin^2 \frac{\pi y}{h} \right) \right] dx dy. \quad (14)$$

Напряжение $\tau_{yz,z}$ с учетом (14) окончательно можно представить в виде

$$\tau_{yz,z} = \frac{4bhm\gamma}{(h+2h)} \frac{U_c^2}{2g} e^{-2mz}; \quad U_c = \left(\frac{\Sigma (U_x^2 + U_y^2)}{n} \right)^{1/2}, \quad (15)$$

где b — полная ширина водовода; m — параметр, численные значения которого определяются по формуле, приведенной в работе (1). Суммарные донные напряжения при этом будут $\tau_c = ((\tau_{yz} + \tau_{yz,z})^2 + \tau_{yx}^2)^{1/2}$, а придонную мутность S_0 , аналогично тому как это сделано в отношении осесимметричного потока, можно представить в виде

$$S_0 = \frac{c\gamma}{\chi(\gamma_n - \gamma)} \frac{i}{V_\rho} [(\tau_{yz} + \tau_{yz,z})^2 + \tau_{yx}^2]^{1/4}. \quad (16)$$

Граничное условие на свободной поверхности можно сформулировать как условие равенства нулю потока взвешенных частиц через свободную поверхность, т. е.

$$\left[-\frac{g}{\gamma} A \left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial y} \right) + w_0 \bar{S} \right] \Big|_{y=0} = 0. \quad (17)$$

Таким образом, распределение мутности в циркуляционном потоке при движении жидкости на повороте водовода в первом приближении определяется уравнениями (1), (2), (4), а граничные условия интегрирования можно установить путем учета тех дополнительных напряжений τ_{yx} и $\tau_{yz,z}$, которые возникают в потоке от поперечной циркуляции.

Водно-энергетический институт
Академии наук АрмССР

Поступило
2 XI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. В. Потапов, Сочинения, 2, М., 1951. ² Н. А. Михайлова, Метеоролог. и гидролог., № 7 (1953). ³ Г. И. Баренблатт, Прикладн. матем. и мех., 17, в. 3 (1953). ⁴ А. К. Ананян, Поперечная циркуляция при изгибе турбулентного потока, Автореферат докторской диссертации, М., 1952. ⁵ В. М. Маккавеев, Зап. ГГИ, 5, Л. (1931). ⁶ А. К. Ананян, ДАН, 93, № 4 (1953). ⁷ Л. А. Оганесян, Изв. АН АрмССР, 6, № 1 (1953). ⁸ А. К. Ананян, Изв. АН АрмССР, 6, № 1 (1953). ⁹ М. А. Великанов, Изв. АН СССР, ОТН, № 12 (1952). ¹⁰ М. А. Великанов, Динамика русловых потоков, Л., 1949.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Г. А. МАРТЫНОВ

**О РЕШЕНИИ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ СТЕФАНА
ДЛЯ ПОЛУПРОСТРАНСТВА ПРИ ЛИНЕЙНОМ ЗАКОНЕ ДВИЖЕНИЯ
ГРАНИЦЫ ФАЗ**

(Представлено академиком В. А. Обручевым 11 VII 1955)

Обратная задача Стефана формулируется следующим образом ⁽¹⁾.
Дано:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vartheta_1}{\partial t} &= a_1 \frac{\partial^2 \vartheta_1}{\partial x^2}, & 0 \leq x \leq h(t); \\ \frac{\partial \vartheta_2}{\partial t} &= a_2 \frac{\partial^2 \vartheta_2}{\partial x^2}, & h(t) \leq x \leq \infty. \end{aligned} \quad (1)$$

Требуется найти $\vartheta_1(x, t) \leq 0$, $\vartheta_2(x, t) \geq 0$ и тот ход температуры $\theta(t)$ на неподвижной границе $x=0$, который при некотором заданном начальном распределении температуры во второй фазе (считаем, что при $t=0$ первая фаза отсутствует, т. е. $h(0)=0$)

$$t=0, \quad \vartheta_2(x, 0) = f(x) \geq 0 \quad (2)$$

и определенных условиях теплообмена на подвижной границе раздела двух фаз $x=h(t)$

$$\begin{aligned} \vartheta_1(h, t) &= 0, \quad \vartheta_2(h, t) = 0, \\ \lambda_1 \frac{\partial \vartheta_1(h, t)}{\partial x} - \lambda_2 \frac{\partial \vartheta_2(h, t)}{\partial x} &= q \frac{dh}{dt} \end{aligned} \quad (3)$$

обеспечивает заданный закон движения границы

$$x=h(t) \geq h(0)=0. \quad (4)$$

В отличие от прямой задачи Стефана ⁽²⁾, здесь искомым оказывается не $h(t)$, а $\theta(t)$. Поскольку физический смысл обратной задачи Стефана по существу тот же, что и прямой, то в обратной задаче $h(t)$ целесообразно брать в таком виде, в котором она удовлетворяла бы уравнениям прямой задачи Стефана. В ⁽³⁾ было показано, что всякое $h(t)$, удовлетворяющее уравнениям прямой задачи Стефана, должно иметь при $t>0$ по крайней мере первую производную $dh/dt < \infty$. В ^(4, 5) было исследовано поведение $h(t)$ при $t \rightarrow 0$. На основе этих работ можно утверждать, что наибольший интерес представляют случаи $h(t) \rightarrow v\sqrt{t}$ (скачок температуры на неподвижной границе $x=0$ в момент $t=0$) и $h(t) \rightarrow vt$ (начальные и граничные условия в окрестности точки $x=0$, $t=0$ могут быть представлены в виде $f(x) \simeq f_1 x$, $\theta(t) \simeq \theta_1 t$, где $f_1, \theta_1 = \text{const}$).

В ⁽¹⁾ было получено решение обратной задачи Стефана при $h=v\sqrt{t}$, а в настоящей статье мы рассмотрим случай $h=vt$. Очевидно, что и $h=v\sqrt{t}$, и $h=vt$ характерны для начальной стадии процесса, поскольку невозможно представить такой физический процесс, при котором объем одной из фаз возрастал бы до бесконечности.

Таким образом, пусть

$$h=vt. \quad (5)$$

Будем искать решение задачи (1)–(4) путем перехода к движущейся системе координат.

Положим

$$z = x - h(t) = x - vt. \quad (6)$$

Тогда (1)–(4) примут вид

$$\frac{\partial \vartheta_1}{\partial t} = a_1 \frac{\partial^2 \vartheta_1}{\partial z^2} + \frac{dh}{dt} \frac{\partial \vartheta_1}{\partial z}, \quad -h(t) \leq z \leq 0; \quad (7)$$

$$\frac{\partial \vartheta_2}{\partial t} = a_2 \frac{\partial^2 \vartheta_2}{\partial z^2} + \frac{dh}{dt} \frac{\partial \vartheta_2}{\partial z}, \quad 0 \leq z \leq \infty;$$

$$t = 0, \quad h(0) = 0, \quad \vartheta_2(z, 0) = f(z) \geq 0; \quad (8)$$

$$z = 0 \begin{cases} \vartheta_1(0, t) = 0, & \vartheta_2(0, t) = 0, \\ \lambda_1 \frac{\partial \vartheta_1(0, t)}{\partial z} - \lambda_2 \frac{\partial \vartheta_2(0, t)}{\partial z} = q \frac{dh}{dz}, \end{cases} \quad (9)$$

где $dh/dt = v = \text{const}$. Положим ⁽⁵⁾

$$\vartheta_n(z, t) = \psi_n(z, t) \exp \left[-\frac{v}{2a_n} z - \frac{v^2}{4a_n} t \right] \quad (n = 1, 2). \quad (10)$$

Подставляя (10) в (7), приведем уравнения к каноническому виду

$$\frac{\partial \psi_n}{\partial t} = a_n \frac{\partial^2 \psi_n}{\partial z^2} \quad (n = 1, 2). \quad (11)$$

Так как $\vartheta_1(0, t) = 0$, а $\vartheta_2(z, 0) = f(z)$, то очевидно, что $\psi_n(0, t) = 0$, а $\psi_2(z, 0) = \varphi_2(z) = f(z) \exp \left[\frac{v}{2a_2} z \right]$ и

$$\psi_n(z, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi a_n t}} \int_0^\infty \varphi_n(\zeta) \left\{ \exp \left[-\frac{(z-\zeta)^2}{4a_n t} \right] - \exp \left[-\frac{(z+\zeta)^2}{4a_n t} \right] \right\} d\zeta \quad (12)$$

$$(n=1, 2),$$

где $\varphi_2(z)$ известно, а $\varphi_1(z)$ должно быть определено из второго уравнения (9). После несложных преобразований (9) может быть представлено как

$$\begin{aligned} & \frac{\lambda_1 \exp \left[-\frac{v^2}{4a_1} t \right]}{2a_1 t \sqrt{\pi a_1 t}} \int_0^\infty \zeta \varphi_1(\zeta) \exp \left[-\frac{\zeta^2}{4a_1 t} \right] d\zeta - \\ & - \frac{\lambda_2 \exp \left[-\frac{v^2}{4a_2} t \right]}{2a_2 t \sqrt{\pi a_2 t}} \int_0^\infty \zeta \varphi_2(\zeta) \exp \left[-\frac{\zeta^2}{4a_2 t} \right] d\zeta = qv. \end{aligned} \quad (13)$$

Положим $\varphi_1(\zeta) = A \left\{ \exp \left[\frac{v}{2a_1} \zeta \right] - \exp \left[-\frac{v}{2a_1} \zeta \right] \right\} + \varphi_{10}(\zeta) \exp \left[\frac{v}{2a_1} \zeta \right]$. Тогда

$$\begin{aligned} & \frac{\lambda_1 \exp \left[-\frac{v^2}{4a_1} t \right]}{2a_1 t \sqrt{\pi a_1 t}} \int_0^\infty \zeta \varphi_1(\zeta) \exp \left[-\frac{\zeta^2}{4a_1 t} \right] d\zeta = \\ & = A \frac{v\lambda_1}{a_1} + \frac{\lambda_1}{2a_1 t \sqrt{\pi a_1 t}} \int_0^\infty \zeta \varphi_{10}(\zeta) \exp \left[-\frac{(vt-\zeta)^2}{4a_1 t} \right] d\zeta. \end{aligned}$$

Полагая $A = a_1 q / \lambda_1$, приведем (13) к виду

$$\int_0^{\infty} \zeta \varphi_{10}(\zeta) \exp \left[-\frac{(vt - \zeta)^2}{4a_1 t} \right] d\zeta = \alpha \int_0^{\infty} \zeta f(\zeta) \exp \left[-\frac{(vt - \zeta)^2}{4a_2 t} \right] d\zeta, \quad (14)$$

где $\alpha = \lambda_2 a_1^{3/2} / \lambda_1 a_2^{3/2}$. Таким образом, вся система уравнений (1) — (4) обратной задачи Стефана сведена к одному интегральному уравнению (14). В некоторых случаях оно может быть решено довольно просто.

Пусть, например, $a_1 = a_2$. Тогда очевидно, что $\varphi_{10}(\zeta) = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} f(\zeta)$. Если $a_2 = a_1 + \Delta$, где $\delta = \Delta/a \ll 1$, то, разлагая $\exp \left[-\frac{(vt - \zeta)^2}{4a_2 t} \right]$ в ряд по степеням δ и ограничиваясь первыми двумя членами ряда, получим

$$\begin{aligned} \alpha \int_0^{\infty} \zeta f(\zeta) \exp \left[-\frac{(vt - \zeta)^2}{4a_2 t} \right] d\zeta \simeq \alpha (1 + \delta) \int_0^{\infty} \zeta f(\zeta) \exp \left[-\frac{(vt - \zeta)^2}{4a_1 t} \right] d\zeta + \\ + \alpha \delta t \int_0^{\infty} \left[-\frac{v}{2} f(\zeta) + a_1 f'(\zeta) + a_1 \zeta f''(\zeta) \right] \exp \left[-\frac{(vt - \zeta)^2}{4a_1 t} \right] d\zeta. \end{aligned} \quad (15)$$

Формула (15) справедлива, если $f(x)$ является кусочно-непрерывной функцией, имеющей конечное число точек разрыва, между которыми существуют $|f'(x)|$, $|f''(x)| < \infty$. Кроме того, необходимо, чтобы $\lim_{x \rightarrow 0} x f(x) = \lim_{x \rightarrow 0} x f'(x) = 0$. Однако, как было показано в (4), последнее требование будет всегда выполняться, если мы рассматриваем (1) — (4) как обращение прямой задачи Стефана.

Положим $\varphi_{10}(x) = \alpha (1 + \delta) f(x) + \frac{\alpha \delta}{2} \varphi_{11}(x)$. Тогда легко показать, что

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \zeta \varphi_{10}(\zeta) \exp \left[-\frac{(vt - \zeta)^2}{4a_1 t} \right] d\zeta = \alpha (1 + \delta) \int_0^{\infty} \zeta f(\zeta) \exp \left[-\frac{(vt - \zeta)^2}{4a_1 t} \right] d\zeta + \\ + \alpha \delta t \int_0^{\infty} \left[\frac{v}{2} \varphi_{11}(\zeta) + a_1 \varphi'_{11}(\zeta) \right] \exp \left[-\frac{(vt - \zeta)^2}{4a_1 t} \right] d\zeta. \end{aligned} \quad (16)$$

Приравнявая (15) и (16), получим, что (14) будет выполняться только в том случае, если

$$a_1 \varphi'_{11}(x) + \frac{v}{2} \varphi_{11}(x) = a_1 x f''(x) + a_1 f'(x) - \frac{v}{2} f(x). \quad (17)$$

Таким образом, интегральное уравнение (14) сведено к дифференциальному (17). Если существуют производные всех порядковых от $f(x)$, то в (15) можно взять следующие приближения. В результате (14) будет сведено к бесконечной системе дифференциальных уравнений.

Рассмотрим другой способ решения (14), для чего преобразуем его к виду

$$\begin{aligned} \frac{1}{2V\pi a_1 t} \int_0^{\infty} \zeta \varphi_1^*(\zeta) \exp \left[-\frac{\zeta^2}{4a_1 t} \right] d\zeta = \\ = \frac{a_1 \lambda_2}{a_2 \lambda_1} \frac{\exp \left[\frac{v^2}{4} \left(\frac{1}{a_1} - \frac{1}{a_2} \right) t \right]}{2V\pi a_2 t} \int_0^{\infty} \zeta \varphi_2^*(\zeta) \exp \left[-\frac{\zeta^2}{4a_2 t} \right] d\zeta, \end{aligned} \quad (18)$$

где $\varphi_1^*(x) = \varphi_{10}(x) \exp \left[\frac{v}{2a_1} x \right]$, $\varphi_2^*(x) = f(x) \exp \left[\frac{v}{2a_2} x \right]$.

Предположим, что правая известная часть (18) может быть представлена в виде $\sum_{n=0}^{\infty} \beta_n t^{n/2}$. Тогда, полагая $\varphi_1^*(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n x^{n-1}$, найдем, что

$$\varphi_1^*(x) = 2\sqrt{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\beta_n}{(4a_1)^{n/2} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} x^{n-1}. \quad (19)$$

Институт мерзлотоведения
им. В. А. Обручева
Академии наук СССР

Поступило
10 VII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. А. Мартынов, ЖТФ, 25, в. 10, 1754 (1955). ² А. В. Лыков, Теория теплопроводности, 1952. ³ Л. И. Рубинштейн, ДАН, 62, № 2 (1948), ⁴ Л. И. Рубинштейн, ДАН, 62, № 6 (1948). ⁵ А. Н. Тихонов, А. А. Самарский. Уравнения математической физики, 1951.

А. Г. ЗИМИН и Н. М. ЯШИН

О КВАДРУПОЛЬНОМ МОМЕНТЕ ЯДРА U^{233}

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 10 II 1956)

Методом оптической атомной спектроскопии исследована сверхтонкая структура линий нейтрального и ионизованного атома U^{233} . Найдено около 50 линий с шестикомпонентной сверхтонкой структурой, что подтверждает ранее установленную величину спина ядра U^{233} $I = 5/2$ $(^{1-3})$.

Детально изучена сверхтонкая структура искровых линий, нижние уровни которых принадлежат конфигурации $5f^3 6d 7s$. Эти линии приведены в табл. 1, где даны величины интервалов между компонентами сверхтонкой структуры. Сверхтонкая структура изученных искровых линий обусловлена расщеплением как нижних, так и верхних уровней, причем расщепление нижних уровней больше расщепления верхних. Такой вывод сделан на основании изучения относительных интенсивностей компонент сверхтонкой структуры и величин интервалов.

Таблица 1

| Длина волны в Å | Классификация | Интервалы между компонентами сверхтонкой структуры линий * в 10^{-3} см^{-1} |
|--------------------|---------------------------|---|
| 4188,07 | $^6L_{11/2} - 242_{11/2}$ | 110; 112; 116; 102; 105 |
| 4297,11 | $^6L_{11/2} - 235_{11/2}$ | 98; 116; 135; 133; 116 |
| 4515,28 | $^6L_{11/2} - 224_{9/2}$ | 127; 143; 146; 126; 115 |
| 4666,86 | $^6L_{11/2} - 217_{13/2}$ | 102; 105; 101; 94; 79 |
| 4171,59 | $^6L_{13/2} - 257_{13/2}$ | 77; 93; 115; 138; 161 |
| 4538,19 | $^6L_{13/2} - 237_{11/2}$ | 66; 86; 128; 152; 194 |
| 4567,69 | $^6L_{13/2} - 236_{13/2}$ | 90; 107; 142; 169; 215 |
| 5008,22 | $^6L_{13/2} - 217_{13/2}$ | 53; 73; 92; 108; 135 |
| 4477,71 | $^6K_{9/2} - 232_{11/2}$ | 154; 138; 106; 75; 62 |
| 4543,13 | $^6K_{9/2} - 229_{11/2}$ | 137; 119; 100; 78; 60 |
| 4646,60 | $^6K_{9/2} - 224_{9/2}$ | 177; 152; 124; 103; 69 |

* Интервалы даны в порядке уменьшения частоты. Точность определения интервалов $\pm 0002 \text{ см}^{-1}$.

Величины постоянных магнитного (A) и квадрупольного (B) взаимодействия электронной оболочки с ядром вычислялись по формуле:

$$\Delta\nu = a_0 + \frac{A}{2} C + \frac{A'}{2} C' + BC(C+1),$$

где $\Delta\nu$ — интервал (в см^{-1}) между компонентами сверхтонкой структуры линии; a_0 — постоянная и $C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$. Член $\frac{A'}{2} C'$ представляет магнитное взаимодействие верхнего уровня; квадрупольным взаимодействием верхнего уровня пренебрегаем ввиду его мало-

сти. Вычисления постоянных магнитного и квадрупольного взаимодействия производились для трех наиболее глубоких уровней ${}^6L_{11/2}$, ${}^6L_{13/2}$ и ${}^6K_{9/2}$ методом наименьших квадратов. Постоянные квадрупольного взаимодействия получены путем усреднения значений постоянных, вычисленных по разным линиям с общим уровнем. Для уровня ${}^6K_{9/2}$ значения постоянной, вычисленные по различным линиям, различаются как по величине, так и по знаку, так что в этом случае средняя величина не имеет смысла. Для уровней ${}^6L_{11/2}$ и ${}^6L_{13/2}$ средние величины постоянных имеют следующие значения: $B({}^6L_{11/2}) = -(5,5 \pm 1,5) \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ и $B({}^6L_{13/2}) = -(1,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$. Большая неточность в определении постоянных, очевидно, связана с наличием взаимодействия уровней.

Величина оптического квадрупольного момента $Q_{\text{оп}}$ определяется через постоянную B по формуле Казимира:

$$Q_{\text{оп}} = -\frac{8}{3} \frac{\hbar c}{e^2} B \frac{J(J+1)(2J-1)(2J+3)}{\sum_i \langle 3 \cos^2 \vartheta_i - 1 \rangle \langle r_i^{-3} \rangle},$$

в которую входят усреднения по электронной волновой функции состояния с $m = J$. Для определения знака квадрупольного момента произведено усреднение $3 \cos^2 \vartheta - 1$ по угловой части волновых функций уровней $(f^3 ds){}^6L_{11/2}$ и ${}^6L_{13/2}$. Эти волновые функции построены по промежуточной связи $(J'j)$, где J' — момент электронного остова $f^3 d$, в котором электроны связаны по (LS) -связи, j — момент s -электрона, связанного с остовом по (jj) -связи. Усреднение по волновым функциям с $m_L = 4,5$, входящим в волновую функцию остова, затруднительно ввиду того, что в них входит сложная линейная комбинация волновых функций отдельных электронов. Однако статистические веса этих функций малы по сравнению с весами функций с $5 < m_L \leq 8$, и их вкладом можно пренебречь с точностью до 10%. Такое допущение вполне приемлемо, поскольку точность эксперимента $\sim \pm 40\%$. Согласно расчетам $\langle 3 \cos^2 \vartheta - 1 \rangle$ имеет положительный знак, откуда следует, что $Q_{\text{оп}}(U^{233}) > 0$.

Для оценки величины квадрупольного момента мы воспользовались величиной $\langle r^{-3} \rangle$, данной Штернгеймером для конфигурации $5f^3$ (4). Оценка дает $Q_{\text{оп}} \approx 13 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. Более точную оценку $\langle r^{-3} \rangle$ для конфигурации $5f^3 6d 7s$ можно произвести по методу Ферми (5), куда, однако, входит неизвестная нам величина мультиплетного расщепления.

В заключение выражаем благодарность доктору физико-математических наук А. Р. Стриганову за инициативу постановки настоящей работы и проф. Я. А. Смородинскому за интерес к работе.

Поступило
17 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. А. Коростылева, А. Р. Стриганов, Н. М. Яшин, ЖЭТФ, 28, 471 (1955). ² Н. И. Калитеевский, М. П. Чайка, ДАН, 103, 49 (1955). ³ K. L. V. Sluis, J. R. McNally, J. Opt. Soc. Am., 44, 87 (1954). ⁴ R. Sternheimer, Phys. Rev., 84, 244 (1951). ⁵ E. Fermi, Zs. f. Phys., 82, 729 (1933).

А. Л. КАРТУЖАНСКИЙ

О ПЕРЕГРУППИРОВКЕ СКРЫТОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ ПРИ ФОТОГРАФИЧЕСКОМ ДЕЙСТВИИ ИОНИЗУЮЩИХ ЧАСТИЦ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 6 II 1956)

При действии на фотографический слой засветки, длительность которой не превышает длительности ионной стадии процесса образования скрытого изображения (10^{-5} сек. для AgBr при комнатной температуре), все центры скрытого изображения, образовавшиеся в эмульсионных кристаллах, состоят из одного атома каждый ⁽¹⁾. Однако для сообщения кристаллу способности к проявлению требуется образование в нем центра более крупного, нежели атомарный. Поэтому было предположено, что после окончания освещения происходит перегруппировка скрытого изображения, т. е. рост одних центров за счет других. Такой процесс в эмульсионных кристаллах был затем обнаружен экспериментально ⁽²⁾ и оказался тождественным по механизму с релаксацией фотопроводимости в крупных монокристаллах AgHal ⁽³⁾. Сущность этого процесса состоит в том, что после окончания засветки происходит освобождение мелких локальных уровней, временно ставших местами закрепления фотоэлектронов, и заполнение глубоких уровней, т. е. фотолитически образованные атомы Ag собираются на центрах чувствительности.

Поскольку существует далеко идущее сходство фотографического действия кратковременной засветки и ионизующих частиц ⁽⁴⁾, можно считать, что перегруппировка скрытого изображения происходит и по окончании действия ионизующих частиц на кристалл. Такое предположение тем более естественно, что время прохождения частицы через кристалл (10^{-13} сек.) значительно меньше длительности ионной стадии (10^{-5} сек.). Для непосредственной проверки этого предположения тем же методом, что и для действия света ⁽²⁾, требуется, однако, чрезвычайно мощный источник частиц ($\geq 10^{14}$ частиц на 1 см^2 в сек.). Поэтому удобнее использовать для проверки некоторые косвенные факты, являющиеся непосредственным следствием процесса перегруппировки — имеется в виду способность или неспособность эмульсионного кристалла к регистрации частиц определенного сорта и энергии; как будет показано, это свойство всецело определяется именно перегруппировкой скрытого изображения.

Пусть в кристалле имеется N центров чувствительности, обладающих одинаковой энергетической глубиной по отношению к полосе проводимости. Для превращения любого из этих центров в центр проявления требуется образовать на нем группу не менее чем из n_0 атомов Ag, причем n_0 одинаково для всех центров. Пусть, далее, все n электронов проводимости, возникшие в кристалле при прохождении частицы, использованы для образования атомов Ag, т. е. рекомбинация отсутствует. Тогда спустя 10^{-5} сек. после прохождения частицы в кристалле образуется n одиночных атомов Ag, из которых N атомов занимают центры чувствительности, а остальные $n - N$ образованы вблизи случайных нарушений структуры кристалла. Приписывая центрам чувствительности только акцепторные функции, а остальным ловушкам — только донорные, можно ожидать, что после перегруппировки останется лишь

N центров из нескольких атомов каждый. При этом совершенно безразлично, какие именно атомы перейдут на тот или иной центр и важно лишь их распределение по центрам. Тогда вопрос о том, будет ли среди этих центров хотя бы один, содержащий не менее n_0 атомов Ag, эквивалентен задаче о нахождении вероятности такого произвольного распределения n неразличимых шаров по N одинаковым ящикам, при котором хотя бы в одном из ящиков окажется не менее n_0 шаров, т. е. задаче на применение статистики Бозе.

Вероятность искомого события при условии, что не менее n_0 шаров может быть одновременно в нескольких ящиках, выражается следующей формулой*

$$W = \sum_{k=1}^{n=n/n_0} (-1)^{k-1} \frac{\binom{N}{k} \cdot \binom{N+n-n_0k-1}{n-n_0k}}{\binom{N+n-1}{n}}, \quad (1)$$

где символ $\binom{a}{b}$ означает биномиальный коэффициент $C_b^a = \frac{a!}{b!(a-b)!}$. Верхний предел индекса суммирования, если n не кратно n_0 , равен ближайшему целому числу, взятому с недостатком.

Отметим следующие свойства функции $W(n)$. Во-первых, $W(n) \equiv 0$ при $n < n_0$. Во-вторых, наибольшее значение n , при котором ни в одном ящике может не оказаться n_0 шаров, есть $N(n_0 - 1)$, и поэтому $W(n) \equiv 1$ при $n > N(n_0 - 1)$; в частности, если $N = 1$, то $W(n) \equiv 1$ начиная с $n = n_0$. Достоверное существование в кристалле центра, имеющего не менее n_0 атомов, выражается, следовательно, неравенством

$$n \geq N(n_0 - 1) + 1. \quad (2)$$

В-третьих, область значений n , в которой $0 < W(n) < 1$, при заданном n_0 определяется величиной N — по мере роста N ширина переходной области растет. Поскольку начало этой области всегда $n^{-1} = n_0$, то расширение переходной области происходит за счет ее конца, т. е. значения $n'' = N(n_0 - 1) + 1$. Поэтому для данного значения n значение $W(n)$ уменьшается с ростом N . Физически это означает уменьшение вероятности образования центра проявления путем перегруппировки с ростом числа центров чувствительности, что вполне понятно, так как центры конкурируют друг с другом.

Укажем теперь, как получить значения n , n_0 и N для сравнения формул (1) и (2) с опытом. Проще всего определяется n , для чего необходимо знать лишь размеры эмульсионного кристалла и ионизирующую способность частицы, прошедшей через кристалл; последняя величина, рассчитанная по формуле Бете — Ливингстона, известна достаточно точно⁽⁵⁾. Для определения n_0 успешно используется анализ кривых, выражающих явление не-взаимозаместимости при действии длительной малоинтенсивной засветки^(6,7). Этим методом было, в частности, показано, что у наиболее высокочувствительных кристаллов $n_0 = 8$, причем⁽⁶⁾ при очень длительном проявлении n_0 может быть еще меньше. Анализ большого числа экспериментальных кривых, произведенный автором, позволяет сделать вывод, что n_0 не превышает 50 даже для наименее чувствительных кристаллов. Наименее известны значения N ; здесь можно использовать лишь отдельные данные электронномикроскопического исследования эмульсионных кристаллов. Так, по некоторым данным во время химического созревания у высокочувствительных кристаллов образуется в среднем по 4—5 центров чувствительности, причем варьирование условий созревания с целью получить наибольшую чувствительность не влияет на число образующихся центров, хотя существенно скажется на глубине соответствующих им уровней. С другой стороны⁽⁸⁾,

* Эта формула по нашей просьбе получена Г. И. Зельцером, которому автор выражает искреннюю благодарность.

у кристаллов невысокой чувствительности после облучения α -частицами можно встретить 100—200 и более центров на кристалл*. Из них большинство, вероятно, не является центрами чувствительности; очевидно, имевшиеся в данном случае центры чувствительности обладали малой энергетической глубиной, что лишало их каких-либо существенных преимуществ при конкуренции с другими, случайными ловушками электронов.

Проверим формулы (1) и (2) в двух предельных случаях — малых и больших значений n . Наименьшие значения n получаются при прохождении через кристалл релятивистской однозарядной частицы, которая обладает минимально возможной ионизирующей способностью ($dE/dx \cong 700$ эв на 1μ пробега в AgHal) и поэтому наиболее трудна для фотографической регистрации. Кристаллы применяемых для этой цели эмульсий имеют поперечник около $0,3 \mu$ ⁽⁹⁾, т. е. $dE/dx \cong 200$ эв на кристалл, пересеченный частицей по наибольшему сечению. Малая плотность зерен в следах таких частиц указывает на то, что пересечение кристаллов по периферии уже недостаточно для их проявления, и поэтому величина 200 эв должна рассматриваться как пороговая. Так как на образование одного фотоэлектрона в AgHal затрачивается, по разным данным ^(10,11), от 5,8 до 7,6 эв, то n составляет от 26 до 35. Поскольку для регистрации таких частиц требуются кристаллы предельно высокой чувствительности, примем для n_0 наименьшее значение 8. Тогда условие проявления (2) приводит к значениям $N \leq 4-5$, что отлично согласуется с упоминавшимися выше опытными данными.

Большие значения n встречаются, например, при прохождении через кристалл высокоионизирующих α -частиц, испускаемых естественно-активными элементами. Их энергия не превышает 8—9 Мэв, и при поперечнике кристалла $0,3 \mu$ значения n имеют порядок 10^4 и более. Высокая плотность зерен в следах таких частиц указывает на то, что dE/dx в данном случае много выше пороговой, и поэтому почти все кристаллы, в том числе и пересеченные по периферии, приобретают проявляемость. Даже если при подсчетах заведомо завысить n_0 , приняв его равным 50 (что соответствует кристаллам весьма малой чувствительности), то, согласно условию (2), проявляемыми будут все кристаллы, у которых $N \leq 200$. Как уже указывалось на опыте ⁽⁸⁾ N имеет как раз такой порядок величины. Если же учесть, что кристаллы имели размер $\sim 0,75 \mu$, а частицы имели энергию 5,3 Мэв, т. е. $dE/dx = 360$ кэв на один кристалл ($n = 5-6 \cdot 10^4$), то условие (2) выполнялось с 5—6-кратным превышением, и даже кристаллы с $N \sim 10^3$ еще обладали бы проявляемостью. Легкость, с которой выполняется неравенство (2), и широкое разнообразие условий, ему удовлетворяющих, позволяют понять, почему фотографическая регистрация естественного α -излучения столь проста, что была осуществлена еще почти полвека назад. Таким образом, следствия из предложенной схемы перегруппировки скрытого изображения подтверждаются опытом как для малых, так и для больших значений n .

Из неравенства (2) вытекает, в согласии с практикой, что для регистрации слабо ионизирующих частиц не следует применять эмульсию с крупными кристаллами. Хотя рост поперечника d сопровождается пропорциональным увеличением n , но одновременно растет N , причем пропорционально поверхности, т. е. d^2 . Следовательно, при данном n_0 с ростом d становится все труднее удовлетворить неравенству (2), так как n/N убывает как $1/d$.

Соответствие формул (1) и (2) с опытом в предельных случаях позволяет предположить, что и промежуточные случаи могут быть описаны с их помощью. То обстоятельство, что для ядерных эмульсий обычно определяют пороговую энергию E частиц определенного сорта, еще регистрируемых дан-

* Хотя авторы считали ⁽⁸⁾, что исследованные ими кристаллы высокочувствительны, имелась в виду лишь их чувствительность к свету, которая к тому же достигалась за счет больших размеров кристаллов и за счет расширения области спектральной чувствительности добавлением AgJ, т. е. методами, не применяемыми для повышения чувствительности к частицам.

ной эмульсией, позволит легко найти пороговое значение dE/dx , а значит и n . В неравенстве (2) в случае порогового значения n остается только знак равенства, что позволяет найти любую из величин n_0 или N , если другая может быть определена независимо. Если будут известны одновременно n_0 и N , проверка выполнения равенства (2) — для этого можно использовать данные о разрывах в следе — позволит оценить потери, связанные с рекомбинацией, не учтенные при выводе формулы (1).

Ленинградский
сельскохозяйственный институт

Поступило
28 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Л. Картужанский, Усп. физ. наук, **51**, 161 (1953). ² А. Л. Картужанский, Усп. научн. фотогр., **3**, 76 (1955). ³ П. В. Мейкляр, ЖЭТФ, **21**, 42 (1951). ⁴ А. Л. Картужанский, Усп. физ. наук, **52**, 341 (1954). ⁵ Дж. Уэбб, Усп. физ. наук, **38**, 77 (1949). ⁶ П. В. Мейкляр, ЖЭТФ, **23**, 217 (1952). ⁷ J. H. Webb, J. Opt. Soc. Am., **40**, 3 (1950). ⁸ H. Hoerlin, F. A. Ham m, J. Appl. Phys., **24**, 1514 (1953). ⁹ E. Pickup, Canad. J. Phys., **31**, 898 (1953). ¹⁰ K. A. Yamakawa, Phys. Rev., **82**, 522 (1951). ¹¹ P. J. van Heerden, Diss., Utrecht, 1945.

Ю. Н. РЯБИНИН

СУБЛИМАЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИЛЬНОЙ УДАРНОЙ ВОЛНЫ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 6 II 1956)

В веществе, подвергнутом очень сильному сжатию, можно ожидать существенных изменений в свойствах, зависящих от структуры внешних электронных оболочек. Из экспериментов Бриджмена ⁽¹⁾ известно, как изменяется объем вещества и его сжимаемость при сжатии до давления 100 000 кГ/см². Можно рассчитать ⁽²⁾, каких изменений в атомных объемах и в сжимаемости элементов следует ожидать при сжатии вещества выше 100 000 кГ/см².

При изотермическом сжатии кристаллической решетки совершается работа на преодоление сил отталкивания ионов. Чем больше суммарная сжимаемость вещества, тем большую энергию оно приобретает под давлением, так как работа изотермического сжатия $A = \int p dv$. При очень высоких давлениях должно начаться сжатие самих атомов вследствие деформации их электронных оболочек. Можно полагать, что при таких сжатиях в веществе будет сосредоточена очень большая упругая энергия. Состояние вещества зависит от его внутренней энергии. Поэтому представляло интерес выяснить, какими значениями энергии может обладать вещество при сжатии до различных ультравысоких давлений.

Пользуясь уравнением состояния сильнотолстых веществ ⁽¹⁰⁾, можно рассчитать энергию A (работу изотермического сжатия)

в зависимости от давления. Такие расчеты автор произвел для каменной соли.

По данным сжимаемости NaCl ^(3, 4) было найдено уравнение состояния

$$V = \frac{0,962}{\left(\frac{p + 78000}{88000} \right)^{\frac{1}{3,6}}}$$

Рассчитанные по этому уравнению значения объемов V (см³) в интервале давлений $p = 10\,000 - 100\,000$ кГ/см² хорошо совпадают со значениями, измеренными Бриджменом на опыте в указанной области давлений. По этому уравнению были вычислены значения величины энергии A в зависимости от давлений в интервале 10 000 — 1 000 000 кГ/см². Полученные данные представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, при изотермическом сжатии 1 г-мол (58,46 г) кристаллов NaCl при комнатной температуре от давления 1 до

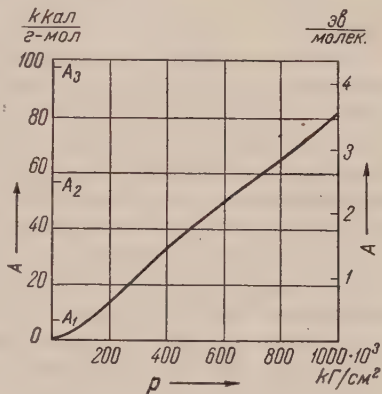


Рис. 1. Зависимость энергии A от давления. A_1 — теплота плавления, $A_1 = 7,22$ ккал/г-мол; A_2 — теплота сублимации при 18°, $A_2 = 57,1$ ккал/г-мол; A_3 — теплота образования Na (тв) + $\frac{1}{2}$ Cl₂ (газ), $A_3 = 98,33$ ккал/г-мол

$1\,000\,000\text{ кГ/см}^2$ необходимо затратить работу 81 ккал, которая почти полностью затрачивается на преодоление сил отталкивания. В веществе, сжатом до столь высокого давления, будет сосредоточена большая упругая энергия 3,5 эв на 1 молекулу. Чтобы дать представление о том, насколько велика эта энергия, укажем, что теплота сублимации кристаллов при 18° равна 57,1 ккал/г-мол.

Следует отметить, что если сжатие производить не по изотерме, а по адиабате Гюгонио, то энергия, сосредоточенная в веществе при одинаковом изменении объема, будет иметь значения еще большие, чем следует из кривой рис. 1. В этом случае энергия вещества определяется упругими силами отталкивания и тепловым движением атомов, так как при указанном адиабатическом сжатии температура сжатого вещества должна существенно повышаться.

Известно, что когда по веществу проходит сильная ударная волна, сжатие вещества во фронте происходит по адиабате Гюгонио, а расширение — по адиабате Пуассона. Поэтому энергия вещества в процессе расширения будет больше, чем при сжатии. При этом, чем сильнее сжато вещество во фронте волны или, соответственно, чем выше в этом состоянии его энергия, тем больше будет разница энергий при расширении. Сжимая вещество указанным путем до очень высоких давлений, можно было ожидать, что при расширении оно будет обладать достаточно большой энергией. Не исключена возможность, что этой энергии окажется достаточно, чтобы преодолеть силы связи решетки, в результате чего сможет произойти сублимация части молекул кристалла.

Чтобы проверить справедливость изложенного предположения и убедиться в том, что при расширении после сильного сжатия указанным способом в веществе действительно может концентрироваться достаточно большая энергия, надо было осуществить на опыте ударное сжатие и исследовать изменения, происшедшие после этого в веществе. Чтобы произвести такие опыты, необходимо было разработать метод сжатия вещества до давлений в сотни тысяч атмосфер с последующим весьма быстрым расширением.

Для выполнения указанных условий сжатия обычный статический способ получения сверхвысоких давлений непригоден как вследствие медленности процесса сжатия и расширения, так и из-за невозможности получения этим способом столь высоких давлений. Здесь нужно применить динамический метод, обеспечивающий очень быстрое сжатие и расширение вещества. Для этой цели для сжатия исследуемого вещества можно использовать высокое давление, развивающееся при детонации взрывчатых веществ, и усиление давления, происходящее в сходящейся цилиндрической ударной волне ⁽⁵⁾.

После сжатия сходящейся ударной волной испытуемое вещество, находящееся в ампуле, помещенной в металлический цилиндр, начинает быстро расширяться, поскольку сходящаяся волна, пройдя через центр цилиндра, становится расходящейся. Давление, создаваемое ударной волной на поверхности сжимаемого вещества, можно оценить, пользуясь уравнениями газодинамики ⁽⁶⁻⁸⁾.

После того как способ динамического сжатия был разработан и была обеспечена сохранность вещества в ампуле цилиндра после сжатия и расширения, было проведено несколько опытов по сжатию каменной соли.

Для опыта использовалась белая мелкозернистая соль. Ее слегка запрессовывали в ампулу, имевшую внутренний диаметр 3 мм. Давление вычислялось на радиусе, соответствующем наружной поверхности исследуемого образца. После опыта с обжатием до давления порядка 110 000 атм. внутри ампулы находилась белая, сильно спрессованная соль, не имевшая заметных внешних изменений. При обжатии до давления порядка 200 000 и 260 000 атм. внутри ампулы оказалась спрессованная соль слегка серого цвета. После обжатий до давления порядка 300 000 атм. и последующего быстрого расширения спрессованная в ампуле соль приобрела серый цвет. Чтобы уста-

овить, в результате каких изменений вещества при сжатии и расширении. В указанном опыте соль из белой превратилась в серую, последняя после извлечения из ампулы была исследована.

Для выяснения структуры вещества его подвергли рентгеновскому анализу. Дебаеграммы NaCl до опыта и после опыта показали, что никакого изменения кристаллической структуры при опыте не произошло. Следовательно, изменение цвета соли связано не с изменением кристаллической структуры вещества.

Затем серая соль была подвергнута химическому анализу. Для установления содержания щелочи она была растворена в воде и титровалась 0,1 N соляной кислотой в присутствии фенолфталеина. Раствор дал розовое окрашивание, характерное для щелочной реакции. Щелочь в этом случае могла образоваться только при наличии свободного натрия. Таким образом, есть основание полагать, что во время опыта при сильном сжатии и последующем расширении вещества произошло частичное разложение 2NaCl на $2\text{Na} + \text{Cl}_2$. Присутствие в спрессованной соли некоторого количества весьма мелко дисперсного металлического натрия, очевидно, и привело к окрашиванию ее в серый цвет.

После обжатия до давления порядка 470 000 атм. и последующего расширения ампула оказалась сильно раздутой в той части, где помещалась соль. Внутри ампулы было немного темносерого порошка. Ввиду малого количества последнего его не анализировали. В этом случае большая часть соли, по-видимому, сублимировала при расширении и вышла из ампулы через мелкие трещины. Цилиндрический сосуд был цел.

После обжатия до давления порядка 610 000 атм. и последующего расширения ампула оказалась разорванной и пустой, цилиндр был также разорван изнутри.

Изложенные результаты опытов позволяют думать, что при таких условиях сжатия и расширения в веществе концентрируется весьма большая энергия. Этой энергии, по-видимому, оказывается достаточно не только для сублимации части молекул NaCl, но даже для диссоциации некоторого числа их на $2\text{Na} + \text{Cl}_2$. Поэтому не исключено, что в данных опытах эффект подобного рода действительно может иметь место. Можно полагать, что последнее происходит вследствие возможных перераспределений энергии между отдельными частицами в процессе расширения.

Автор выражает благодарность члену-корреспонденту АН СССР М. А. Садовскому за интерес к работе и помощь в ее проведении.

Институт химической физики
Академии наук СССР

и Лаборатория физики сверхвысоких давлений
Академии наук СССР

Поступило
3 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. В. Бриджмен, Новейшие работы в области высоких давлений, ИЛ, 1948.
² Ю. Н. Рябинин, ДАН, 104, № 5, 721 (1955). ³ P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci., 76, 1, 1 (1945). ⁴ R. W. Goranson, E. A. Johnson, Phys. Rev., 57, 845 (1940). ⁵ W. S. Kolski, F. A. Lucy, R. G. Shreffler, F. J. Willig, J. Appl. Phys., 23, 1300 (1952). ⁶ Я. Б. Зельдович, Теория ударных волн и введение в газодинамику, 1946. ⁷ К. П. Станюкович, Теория неустановившихся движений газа, 1948. ⁸ Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, 1953. ⁹ J. M. Walsh, R. H. Christian, Phys. Rev., 97, № 6, 1544 (1955).
¹⁰ Ю. Н. Рябинин, Физика металлов и металловедение, 2, № 2, 225 (1956).

А. С. ЧЕРКАСОВ, В. А. МОЛЧАНОВ, Т. М. ВЕМБЕР и К. Г. ВОЛДАЙКИНА

ДЛИТЕЛЬНОСТЬ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ МЕЗОПРОИЗВОДНЫХ АНТРАЦЕНА

(Представлено академиком А. Н. Терениным 18 I 1956)

Средняя длительность флуоресценции τ органических соединений в настоящее время может быть определена как косвенными методами (например, по абсорбции, по поляризации, по тушению посторонними тушителями), так и путем прямых измерений. Однако последние вследствие экспериментальных трудностей проведены лишь для небольшого числа веществ.

Для вычисления средней длительности флуоресценции по площади длинноволновой полосы поглощения обычно пользуются формулой ⁽¹⁾

$$\frac{1}{\tau} = 8\pi c \nu_A^2 n^2 \frac{1000 \cdot 2,3}{N} \int \varepsilon d\nu, \quad (1)$$

где c — скорость света в см/сек; ν_A — средняя частота в см⁻¹; n — показатель преломления; ε — десятичный молярный коэффициент поглощения.

Ферстером ⁽²⁾ на примере нескольких веществ было показано, что вычисленные значения τ лучше совпадают с непосредственно измеренными (при учете абсолютного квантового выхода флуоресценции), если вычисления производить по несколько измененной формуле:

$$\frac{1}{\tau} = 8\pi c n^2 \frac{1000 \cdot 2,3}{N} \int \frac{(2\nu_0 - \nu)^2}{\nu} \varepsilon d\nu, \quad (2)$$

где ν_0 — частота, соответствующая оси симметрии спектров флуоресценции и поглощения.

По формулам (1) и (2) вычисляется «предельное» значение τ для идеального случая полного отсутствия тушения, т. е. когда квантовый выход флуоресценции равен единице. Такое же значение τ теоретически должно получаться (при условии отсутствия тушения, не связанного с изменением τ) при делении экспериментально найденного значения средней длительности флуоресценции τ_3 на квантовый выход B :

$$\tau_{\Phi} = \frac{\tau_3}{B}. \quad (3)$$

С целью выяснения влияния различных заместителей на среднюю длительность флуоресценции нами было проведено прямое измерение спиртовых растворов ряда мезопроизводных антрацена на фазовом флуорометре А. М. Бонч-Бруевича, В. А. Молчанова и В. И. Широкова ⁽³⁾. Кроме того, для тех же соединений была вычислена «предельная» средняя длительность флуоресценции по формулам (1), (2), (3).

При измерении τ_3 возбуждение флуоресценции производилось группой ртутных линий с длиной волны ~ 365 мμ, выделяемой фильтром. Предварительными опытами было установлено, что в применявшихся нами условиях измерения τ_3 (концентрация вещества 10^{-5} — 10^{-6} моль/л, малая толщина поглощающего слоя), влияние перепоглощения ⁽⁴⁾ не превышало точности измерения.

Таблица 1

Абсолютный квантовый выход и средняя длительность флуоресценции мезопроизводных антрацена

| Вещество | Абсолют- ный квант. выход | $\tau_a \cdot 10^9$ сек.* | $\tau'_a \cdot 10^9$ сек.** | $\tau_z \cdot 10^9$ сек. | $\tau_f \cdot 10^9$ сек. |
|--|---------------------------------|------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Антрацен | 0,22*** | 10,3 | 15,6 | 4,5 | 20,5 |
| 9-Метилантрацен | 0,29 | 10,0 | 15,5 | 5,2 | 18,3 |
| 9-Этилантрацен | 0,30 | 9,3 | 14,4 | 5,1 | 17,0 |
| 9- <i>n</i> -Пропилантрацен | 0,31 | 9,6 | 14,9 | 5,5 | 17,7 |
| 9- <i>n</i> -Бутилантрацен | 0,35 | 9,9 | 15,3 | 5,7 | 16,3 |
| 9-Изобутилантрацен | 0,39 | 9,5 | 14,7 | 5,9 | 15,1 |
| 9,10-Диметилантрацен | 0,63 | 9,5 | 14,3 | 11,0 | 17,5 |
| 9-Метил-10-этилантрацен | 0,53 | 8,6 | 13,0 | 10,1 | 19,0 |
| 9,10-Ди- <i>n</i> -пропилантрацен | 0,76 | 8,5 | 12,5 | 10,5 | 13,8 |
| 9-Фенилантрацен | 0,45 | 7,4 | 11,5 | 5,1 | 11,3 |
| 9- <i>n</i> -Толилантрацен | 0,44 | 7,6 | 11,8 | 5,9 | 13,4 |
| 9- <i>n</i> -Бромфенилантрацен | 0,27 | 7,3 | 11,5 | 4,2 | 15,5 |
| 9,10-Дифенилантрацен | 0,84 | 6,2 | 9,0 | 6,8 | 8,1 |
| 9,10-Ди- <i>o</i> -толилантрацен | 0,57 | 6,9 | 10,9 | 7,6 | 13,3 |
| 9,10-Ди- <i>m</i> -толилантрацен | 0,64 | 5,5 | 8,7 | 6,8 | 10,6 |
| 9,10-Ди- <i>p</i> -толилантрацен | 0,73 | 5,9 | 9,3 | 6,6 | 9,0 |
| 9,10-Ди- <i>p</i> -бромфенилантрацен | 0,55 | 6,2 | 9,8 | 6,3 | 11,5 |
| 9-Фенил-10- α -нафтилантрацен | 0,66 | 6,5 | 10,5 | 6,1 | 9,2 |
| 9,10-Ди- α -нафтилантрацен | 0,49 | 5,3 | 8,0 | 5,2 | 10,6 |
| 9-Хлорантрацен | 0,11 | 9,5 | 14,6 | 2,8 | 25,4 |
| 9-Бромантрацен | 0,017 | 8,9 | 13,8 | 1,1 | 65,0 |
| 9,10-Дихлорантрацен | 0,48 | 8,8 | 13,3 | 7,2 | 15,0 |
| 9,10-Дибромантрацен | 0,095 | 8,3 | 12,5 | 1,9 | 20,0 |
| 9-Метил-10-бромантрацен | 0,10 | 8,1 | 12,1 | 2,1 | 21,0 |
| 9-Этил-10-бромантрацен | 0,11 | 8,5 | 12,8 | 2,1 | 19,1 |
| 9- <i>n</i> -Пропил-10-бромантрацен | 0,12 | 7,8 | 11,8 | 2,3 | 19,2 |
| 9-Бром-10-бромметилантрацен | — | 7,6 | 11,6 | 1,9 | — |
| 9-Фенил-10-бромантрацен | 0,16 | 7,4 | 11,0 | 2,1 | 13,1 |
| 9-Аминоантрацен | 0,29 | 5,3 | 17,9 | 10,0 | 34,5 |
| 9-Моноацетиламиноантрацен | 0,44 | 8,9 | 14,0 | 5,5 | 12,5 |
| 9-Диацетиламиноантрацен | 0,35 | 9,0 | 14,2 | 5,7 | 16,3 |
| 9-Бензоиламиноантрацен | 0 | — | — | — | — |
| 9-Нитроантрацен | 0 | — | — | — | — |
| 9-Метоксиантрацен | 0,17 | 10,4 | 16,1 | 3,9 | 23,0 |
| 9,10-Диметоксиантрацен | 0,41 | 8,4 | 12,6 | 9,2 | 22,4 |
| 9-Метил-10-метоксиантрацен | 0,24 | 9,3 | 12,9 | 5,1 | 21,2 |
| 9-Метокси-10-хлорантрацен | 0,05 | 9,0 | 12,3 | 1,0 | 20,0 |
| 9-Метокси-10-бромантрацен | 0,06 | 8,7 | 12,0 | 2,2 | 36,8 |
| 9-Ацетоксиантрацен | 0,15 | 9,8 | 15,4 | 3,0 | 20,0 |
| 9,10-Диацетоксиантрацен | 0,44 | 8,5 | 13,2 | 9,4 | 21,4 |
| 9-Бензоксиантрацен | незнач. | 9,2 | 14,3 | 11,7 | — |
| 9,10-Дибензоксиантрацен | 0 | — | — | — | — |
| 9-Антраценкарбоновая кислота | 0,04 | 8,3 | 13,0 | 4,1 | 102 |
| 9-Хлор-10-антраценкарбоновая кислота | 0,33 | 7,7 | 12,5 | 6,3 | 19,0 |
| 9-Бром-10-антраценкарбоновая кислота | 0,11 | 6,7 | 10,2 | 3,0 | 27,2 |
| 9-Ацетилантрацен | 0 | — | — | — | — |
| 9-Бензоилантрацен | 0 | — | — | — | — |

* τ_a — средняя длительность возбужденного состояния, вычисленная по формуле (1).

** τ'_a — средняя длительность возбужденного состояния, вычисленная по формуле (2).

*** Значение абсолютного квантового выхода флуоресценции антрацена в спирте по Боуну.

Полученные результаты приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, значения τ , вычисленные по формулам (1) (τ_a) и (2) (τ'_a), довольно сильно отличаются друг от друга. Значения τ'_a , вычисленные по формуле (2), для многих соединений хорошо совпадают со значениями, определенными

по экспериментально найденным значениям τ_a и квантовым выходам флуоресценции, и, повидимому, более достоверны. Исходя из этого, в дальнейшем изложении данные, полученные по формуле (1), рассматриваться не будут. Сравнение «предельных» средних длительностей флуоресценции, вычисленных по площадям длинноволновых полос поглощения различных мезопроизводных антрацена, показывает, что введение в антраценовое ядро различных заместителей сказывается на длительностях флуоресценции мало: значения τ'_a для всех исследованных соединений лежат в узких пределах $8 \cdot 10^{-9}$ — $18 \cdot 10^{-9}$ сек. Для различных заместителей наблюдается общая закономерность, заключающаяся в том, что предельная средняя длительность флуоресценции дизамещенных антрацена всегда меньше длительности флуоресценции соответствующих монозамещенных. Величина τ'_a для большинства дизамещенных равна $12 \cdot 10^{-9}$ — $13 \cdot 10^{-9}$ сек, для большинства монозамещенных $14 \cdot 10^{-9}$ — $16 \cdot 10^{-9}$ сек. Исключение представляют производные антрацена с арильными заместителями, τ'_a которых меньше и равно приблизительно $11,5 \cdot 10^{-9}$ сек. для монозамещенных и $8 \cdot 10^{-9}$ — $11 \cdot 10^{-9}$ сек. для дизамещенных.

Рассмотрение непосредственно измеренной средней длительности флуоресценции τ_a для производных антрацена с одинаковыми вычисленными τ'_a показывает, что ее величина изменяется в том же направлении, что и выход флуоресценции, причем для ряда соединений в их изменении наблюдается полный параллелизм (в пределах точности определений этих величин).

Сравним значение τ'_a и $\tau_{\phi} = \frac{\tau_a}{B}$ для различных производных антрацена. Из табл. 1 видно, что они практически совпадают для моно- и диалкилпроизводных моно- и диарилпроизводных, моноацетиламиноантрацена и диацетиламиноантрацена, т. е. для производных антрацена с теми заместителями, при введении которых в антраценовое ядро наблюдается увеличение выхода флуоресценции. Для производных антрацена с заместителями, уменьшающими выход, отношение измеренного τ_a к квантовому выходу больше вычисленного τ'_a . Наибольшая разница в значениях τ'_a и τ_{ϕ} наблюдается у 9-бромантрацена ($\tau'_a = 13,8$; $\tau_{\phi} = 65$) и у 9-антраценкарбоновой кислоты ($\tau'_a = 13,0$; $\tau_{\phi} = 102$), т. е. у соединений квантовый выход флуоресценции которых наименьший. Введение в 9-бромантрацен или в антраценкарбоновую кислоту атома брома, увеличивая выход, существенно уменьшает и разницу в значениях τ'_a и τ_{ϕ} .

Введение брома в моноксил- и моноарилзамещенные антрацена уменьшает и выход флуоресценции и измеренное τ_a , но последнее падает в меньшей степени, и τ_{ϕ} 9-алкил-10-бромантраценов в 1,5—2 раза больше τ'_a .

Таким образом, на основании исследования квантовых выходов и средней длительности флуоресценции мезопроизводных антрацена можно сделать заключение, что при введении в антраценовое ядро заместителей, понижающих выход флуоресценции, тушение происходит не одним путем. Наряду с тушением, вызывающим уменьшение средней длительности флуоресценции, имеется и тушение, происходящее за время значительно меньшее длительности возбужденного состояния и, следовательно, не оказывающее влияние на τ . Вопрос о природе этого тушения остается не выясненным.

Поступило
13 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. П. Кравец, Абсорбция растворов красок, М., 1912; A. Einstein, Phys. Zs., 18, 121 (1917); R. Ladenburg, Zs. f. Phys., 4, 451 (1921). ² T. Forster, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Göttingen, 1951, S. 158. ³ А. М. Бонч-Бруевич, В. А. Молчанова, В. И. Широков, Изв. АН СССР, сер. физ., 20, № 5 (1956).
- ⁴ М. Д. Галанин, Тр. ФИАН, 5, 341 (1950); A. Schmitten, Zs. f. Phys., 135, 294 (1953).

Т. П. ТОРОПОВА

О РАЗДЕЛЕНИИ СОСТАВЛЯЮЩИХ ОСЛАБЛЕНИЯ СВЕТА ЗЕМНОЙ АТМОСФЕРОЙ

(Представлено академиком В. Г. Фесенковым 8 II 1956)

Известно, что общее ослабление света земной атмосферой обусловлено в основном следующими причинами: 1) селективным поглощением газами, входящими в состав атмосферы; 2) рассеянием света молекулами воздуха и мелкими частицами, размеры которых много меньше длины волны падающего света; 3) рассеянием света более крупными частицами — сухими и влажными аэрозолями. В настоящей работе сделана попытка разделить общее ослабление на составные части и выявить характер рассеяния света атмосферными аэрозолями.

Методика определения ослабления света была описана нами ранее ⁽¹⁾. Укажем только, что для каждого дня наблюдений были получены оптические плотности в разных длинах волн в спектральной области $4000 \text{ \AA} \leq \lambda \leq 11\,000 \text{ \AA}$.

Вне полос селективного поглощения общая оптическая плотность может быть представлена в виде суммы

$$D_{\lambda} = D_{\lambda RC} + D_{\lambda w} + D_{\lambda T}. \quad (1)$$

Здесь $D_{\lambda RC}$ — оптическая плотность, обусловленная молекулярным рассеянием; $D_{\lambda w}$ — ослабление водяным паром — влажная составляющая оптической плотности; $D_{\lambda T}$ — оптическая плотность, обусловленная главным образом сухими аэрозолями (пыль, частицы гари, дыма и т. д.).

Остановимся сначала на вопросе выделения влажной составляющей оптической плотности атмосферы. Водяной пар, помимо селективного поглощения, участвует в рассеянии лучистой энергии Солнца, проходящей через атмосферу. При этом, согласно исследованию Фоуля, он ведет себя как аэрозоль, т. е. не подчиняется законам молекулярного ослабления света. Задача выделения влажной составляющей оптической толщи распадается на две части: 1) определение содержания водяного пара во всей толще атмосферы в сантиметрах осажденной воды; 2) определение коэффициентов рассеяния водяного пара в зависимости от длины волны.

Первый вопрос рассмотрен нами в других работах ⁽²⁾. Укажем только, что при выполнении настоящей работы была уточнена градуировочная кривая для определения количества водяного пара. В связи с этим оказалось возможным проводить определение с точностью до 3—4%. Для проверки отсутствия систематических ошибок, которые могли возникнуть главным образом при экстраполяции аэрологических данных до границы атмосферы, была проведена проверка градуировочной кривой на основании данных Фоуля. При этом первоначальная кривая и кривая, построенная по данным Фоуля, хорошо согласуются между собой. Для большей части кривой расхождение лежит в пределах случайных ошибок (3—4%). Необходимо напомнить, что Фоуль проводил градуировку лабораторным путем, при котором экстраполяция на границу атмосферы войти не могла.

Второй частью задачи выделения влажной составляющей оптической

плотности является определение коэффициентов рассеяния водяного пара для разных длин волн. Эти коэффициенты были определены Фоулем следующим образом. Оптическая плотность D_λ , полученная из наблюдений, была представлена в виде суммы

$$D_\lambda = D_{\lambda f} + w \log a_{w\lambda}, \quad (2)$$

где w — содержание водяного пара в сантиметрах осажденной воды, определяемое из наблюдений; $D_{\lambda f}$ — оптическая плотность свободной от влаги атмосферы. Затем Фоуль строил зависимость D_λ от w . В случае, если оптическая плотность сухой атмосферы не меняется с течением времени, то эта зависимость должна представляться прямой, наклон которой даст значение логарифма искомого коэффициента $a_{w\lambda}$. Этот метод предполагает отсутствие сухих аэрозолей или постоянное их количество, в связи с чем некоторые авторы ставят под сомнение возможность выделения ослабления света водяным паром подобным методом. Однако в периоды после осадков можно с большой вероятностью считать, что пыль вымыта (сухие аэрозоли отсутствуют) и атмосферное ослабление обусловлено в основном молекулярным рассеянием и ослаблением водяным паром. Для таких дней мы можем написать уравнение (2) и определить логарифмы коэффициентов $a_{w\lambda}$ по способу наименьших квадратов.

Всего было выбрано 10 дней после выпадения осадков. Из них 2 дня пришлось отбросить вследствие неустойчивости оптических свойств атмосферы. К сожалению, не во все эти дни были проведены спектроскопические определения коэффициентов прозрачности, однако для всех дней определялось количество водяного пара и, кроме того, проводились фильтровые определения прозрачности для трех участков спектра. Определения проводила Н. И. Овчинникова на ореальном фотометре конструкции В. Г. Фесенкова. Приемником энергии служил селеновый фотоэлемент. Эффективные длины волн системы фотоэлемент — фильтр были, соответственно: 440, 546, 636 мμ. Для этих трех участков мы определили коэффициенты $a_{w\lambda}$ (см. табл. 1). Согласие с данными Фоуля оказалось хорошим.

Таблица 1

| | | Длина волны λ в мμ | | |
|----------------|----------------------------|----------------------------|-------------------|-------------------|
| | | 440 | 546 | 636 |
| $a_{w\lambda}$ | наши определения | $0,94 \pm 0,02$ | $0,971 \pm 0,010$ | $0,973 \pm 0,002$ |
| | по Фоулю | 0,96 | 0,970 | 0,975 |

Для того чтобы быть уверенным в сохранении подобного согласия для всей интересующей нас области спектра, достаточно проверить соотношение между коэффициентами Фоуля для разных длин волн, не проверяя их абсолютной величины. Для этого достаточно иметь данные хотя бы для одного устойчивого в оптическом отношении дня, для которого коэффициенты прозрачности определены по достаточно большому числу точек.

Предположим, что коэффициенты Фоуля верны, тогда для всех длин волн должно быть справедливо соотношение (2). В дни после дождя $D_{\lambda f}$ обусловлена главным образом релеевским рассеянием. Она может быть подсчитана теоретически по формуле Релея — Кабанна. Если нанести по оси ординат разности $D_\lambda - D_{\lambda f}$, а по оси абсцисс логарифмы коэффициентов Фоуля $\lg a_{w\lambda}$, то должна получиться прямая. Такую проверку можно сделать как для усредненных данных, так и для каждого отдельного дня. На рис. 1 нанесены средние данные за 3 дня. Как видно, точки хорошо легли на прямую, следовательно, соотношение между коэффициентами Фоуля верно. Поскольку раньше были проверены абсолютные значения 3 из них, можно считать, что верна

и их абсолютная величина. Таким образом, при выделении ослабления света водяным паром мы использовали коэффициенты Фоуля $a_{w\lambda}$.

Молекулярное ослабление и ослабление мелкими частицами $D_{\lambda RC}$ можно подсчитать теоретически. Однако до настоящего времени нет единого мнения о том, следует ли при подсчете вводить фактор анизотропии Кабанна или пользоваться первоначальной теорией Релея. Теория Кабанна лучше согласуется с опытом при исследовании поляризации света. Тем не менее при вычислении на основании этой теории числа Лошмидта и затем числа Авогадро некоторые ряды наблюдений дают значение завышенное $((6,52 \pm 0,06) 10^{23})$, не согласующееся с точно определенным лабораторным путем $(6,06 \cdot 10^{23})$. Поэтому определение числа Лошмидта на основании измерений спектральной прозрачности представляет до настоящего времени большой интерес. Как нам кажется, при этом совершенно необходимым условием является строгий контроль устойчивости оптических свойств атмосферы. Постепенное изменение прозрачности в период наблюдений может привести к неверным выводам относительно числа Лошмидта.

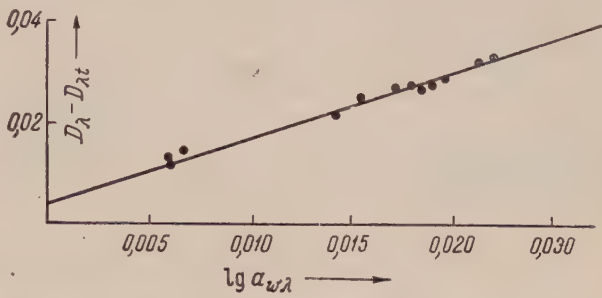


Рис. 1. Средние данные за 15, 17 и 27 IX 1954 г. Наблюдения дополненные

Таблица 2

| Среднее | | | | |
|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 15—16 IX | 17 IX | 9 IX | 27 IX | 31 XII |
| $(2,65 \pm 0,17) \cdot 10^{19}$ | $(2,67 \pm 0,07) \cdot 10^{19}$ | $(2,79 \pm 0,14) \cdot 10^{19}$ | $(2,82 \pm 0,35) \cdot 10^{19}$ | $(2,69 \pm 0,08) \cdot 10^{19}$ |

Для контроля оптических свойств атмосферы мы воспользовались методом Е. В. Пясковской-Фесенковой, используя наблюдения на ореольном фотометре (3). Кроме того, в период наблюдений контролировалось постоянство содержания водяного пара в вертикальном столбе атмосферы, что в свою очередь служило дополнительным контролем устойчивости атмосферы. Для определения числа Лошмидта были выбраны дни, устойчивые в оптическом отношении. Кроме того, в первую очередь для этой цели использовались дни после дождя, тогда ослабление света происходит главным образом за счет молекулярного рассеяния и ослабления водяным паром. Контролем отбора остальных дней может служить прямолинейный ход оптической плотности относительно λ^{-4} .

Отобрав дни для определения числа Лошмидта, мы для каждого из этих дней решали уравнение вида $D_\lambda = a + \frac{n}{\lambda^4}$. Член a не зависит от длины волны и введен на случай, если, помимо молекулярного рассеяния, имеет место нейтральное ослабление. Из этих уравнений по способу наименьших квадратов были определены a и n ; величина n однозначно связана с числом Лошмидта. Затем по теории Релея—Кабанна определяли число Лошмидта. Для оптической плотности эта теория дает выражение

$$D_{\lambda RC} = \left(\frac{32 \pi^3 (\mu - 1)^2 H B}{N \lambda^4 B_0} \right) 0,4343,$$

где λ — длина волны в сантиметрах; H — высота однородной атмосферы в сантиметрах; B — давление в месте наблюдения; B_0 — нормальное давле-

ние; μ — коэффициент преломления воздуха. Результаты определений приведены в табл. 2.

Среднее взвешенное $N = (2,69 \pm 0,05) 10^{19}$, что дает для числа Авогадро значение, равное в пределах погрешности определенному лабораторным путем. Итак, мы приходим к заключению, что при выделении молекулярного рассеяния следует пользоваться теорией Кабанна.

Третий член суммы (1) был определен нами как остаток. В некоторые дни этот остаток оказался равным нулю (преимущественно дни после выпадения осадков). Для остальных дней зависимость его от длины волны можно разбить на три типа: 1) нейтральная, 2) $D_{\lambda T}$ монотонно возрастает с уменьшением длины волны; 3) зависимость представляет кривую с максимумом при $\lambda \sim 4600 \text{ \AA}$

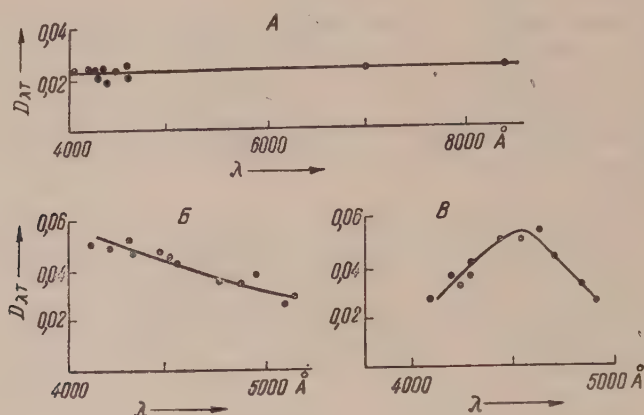


Рис. 2. А — 9 IX 1954 г.; Б — 4 XI 1954 г.; В — 24 X 1954 г.; Наблюдения после полудня

Примеры всех трех типов приведены на рис. 2. В области $4600 - 5000 \text{ \AA}$ на общее ослабление накладывается очень слабое поглощение озона (коротковолновая часть полосы Шапюи). Однако в этой области спектра оно очень мало, лежит в пределах ошибок определения оптических плотностей и не может повлиять на характер приведенных кривых.

Из 20 обработанных дней наблюдения 9 дней можно отнести к первому типу (сюда же включены дни, когда $D_{\lambda T}$ близко к 0), 5 дней — ко второму и 6 дней — к третьему.

В заключение выражаю благодарность Е. В. Пясковской-Фесенковой за ценные указания при проведении настоящей работы.

Астрофизический институт
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
7 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. П. Торопова, Изв. Астрофиз. инст. АН КазССР, **1**, в. 1—2, 220 (1955).
- ² Т. П. Торопова, Изв. Астрофиз. инст. АН КазССР, **1**, в. 3 (1955).
- ³ Е. В. Пясковская-Фесенкова, Астр. журн., **32**, в. 6, 527 (1955); Изв. АН КазССР, сер. астрон. и физ., в. 5 (1951).

А. И. ФЕЛЬЗЕНБАУМ

ОБОБЩЕНИЕ ТЕОРИИ ЭКМАНА НА СЛУЧАЙ НЕРАВНОМЕРНОГО ВЕТРА И ПРОИЗВОЛЬНОГО РЕЛЬЕФА ДНА ЗАМКНУТОГО МОРЯ

(Представлено академиком В. В. Шулейкиным 23 IV 1955)

Рассмотрим задачу об определении установившихся течений, обусловленных ветром в замкнутом море, конфигурация берегов и рельеф дна которого произвольны. При решении задачи будем учитывать вертикальный обмен количеством движения, силу Кориолиса, трение о дно и наклон поверхности моря, обусловленные сгонами и нагонами вод. Поле ветра, зависящее от обеих горизонтальных координат, считается заданным; элементами, подлежащими определению, являются скорости течений на отдельных горизонтах и уровень.

Уравнения установившегося движения в море запишем в виде

$$A \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + 2\omega \rho v \sin \varphi = \frac{\partial p}{\partial x}; \quad A \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} - 2\omega \rho u \sin \varphi = \frac{\partial p}{\partial y}; \quad (1)$$

$$g\rho = \frac{\partial p}{\partial z}; \quad (2)$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0, \quad (3)$$

где u, v, w — компоненты скорости течения вдоль декартовых осей координат X, Y, Z ; p — давление; ρ — постоянная плотность морской воды; g — ускорение силы тяжести; ω — угловая скорость вращения земли; φ — широта места; A — коэффициент вертикального обмена, принимаемый постоянным. Начало координат расположено на невозмущенной поверхности моря, ось Z направлена вертикально вниз.

На поверхности моря тангенциальное напряжение ветра уравновешивается турбулентным трением в морской воде, а давление равно атмосферному:

$$\text{при } z = 0 \quad A \frac{\partial u}{\partial z} = -T_x, \quad A \frac{\partial v}{\partial z} = T_y; \quad (4)$$

$$\text{при } z = \xi \quad p = p_a, \quad (5)$$

причем условия для ветра приближенно отнесены к невозмущенной поверхности моря. В условиях (4), (5) T_x, T_y — компоненты тангенциального напряжения ветра; p_a — атмосферное давление и ξ — отклонение поверхности моря от ее невозмущенного положения $z = 0$.

На дне моря $z = H(x, y)$ движение отсутствует:

$$\text{при } z = H \quad u = v = w = 0, \quad (6)$$

причем в случае реального моря (6) является также и условием на береговой черте, где глубина моря H обращается в нуль.

Исключая из (1) давление p при помощи (2) и (5) и переходя в (1), (4) и (6) к комплексной форме, получим уравнения движения и граничные условия в виде

$$\frac{\partial^2 v}{\partial z^2} - j^2 v = G; \quad (7)$$

$$\text{при } z = 0 \quad A \frac{\partial v}{\partial z} = -T; \quad (8)$$

$$\text{при } z = H \quad v = 0, \quad (9)$$

где $v = u + iv$; $T = T_x + iT_y$; $Aj^2 = 2i\omega\rho \sin \varphi$; $AG = -g\rho \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} + i \frac{\partial \xi}{\partial y} \right)$.

Решение уравнения (7), удовлетворяющее условиям (8) и (9), запишется в виде

$$v = \frac{T}{jA} \frac{\text{sh } j(H-z)}{\text{ch } jH} + \frac{G}{j^2} \left[\frac{\text{ch } jz}{\text{ch } jH} - 1 \right], \quad (10)$$

откуда, отделяя действительную и мнимую части, получим

$$\begin{aligned} u &= (\delta \text{ch } \eta \sin \eta + \gamma \text{sh } \eta \cos \eta) T_x + (\delta \text{sh } \eta \cos \eta - \gamma \text{ch } \eta \sin \eta) T_y + \\ &+ \bar{g} \left[1 - \frac{\text{ch } \theta \cos \eta + \text{ch } \eta \cos \theta}{\text{ch } 2aH + \cos 2aH} \right] \frac{\partial \xi}{\partial y} + \bar{g} \frac{\text{sh } \theta \sin \eta + \text{sh } \eta \sin \theta}{\text{ch } 2aH + \cos 2aH} \frac{\partial \xi}{\partial x}; \\ v &= (\gamma \text{ch } \eta \sin \eta - \delta \text{sh } \eta \cos \eta) T_x + (\gamma \text{sh } \eta \cos \eta + \delta \text{ch } \eta \sin \eta) T_y - \\ &- \bar{g} \left[1 - \frac{\text{ch } \theta \cos \eta + \text{ch } \eta \cos \theta}{\text{ch } 2aH + \cos 2aH} \right] \frac{\partial \xi}{\partial x} + \bar{g} \frac{\text{sh } \theta \sin \eta + \text{sh } \eta \sin \theta}{\text{ch } 2aH + \cos 2aH} \frac{\partial \xi}{\partial y}, \end{aligned} \quad (11)$$

где

$$Aa^2 = \omega\rho \sin \varphi; \quad \theta; \eta = a(H \pm z); \quad g = \bar{g} 2\omega \sin \varphi;$$

$$\delta; \gamma = \frac{1}{aA} \frac{\text{ch } aH \cos aH \pm \text{sh } aH \sin aH}{\text{ch } 2aH + \cos 2aH}.$$

Исключим из (3) вертикальную компоненту скорости течения w , для чего проинтегрируем (3) по z от $z = 0$ до $z = H$. Вводя при этом компоненты полного потока

$$S_x = \int_0^H u \, dz; \quad S_y = \int_0^H v \, dz, \quad (12)$$

получим с достаточной точностью уравнение неразрывности в интегральной форме

$$\frac{\partial S_x}{\partial x} + \frac{\partial S_y}{\partial y} = 0. \quad (13)$$

Интегрируя (10) по z от $z = 0$ до $z = H$, получим следующее выражение для полного потока

$$S = \frac{T}{j^2 A} \frac{\text{ch } jH - 1}{\text{ch } jH} + \frac{G}{j^2} \left[\frac{1}{j^2} \text{th } jH - H \right], \quad (14)$$

откуда, отделяя действительную и мнимую части, получим

$$\begin{aligned} S_x &= \beta \frac{\partial \xi}{\partial x} + \alpha \frac{\partial \xi}{\partial y} + mT_y + nT_x, \\ S_y &= \beta \frac{\partial \xi}{\partial y} - \alpha \frac{\partial \xi}{\partial x} - mT_x + nT_y, \end{aligned} \quad (15)$$

де

$$m = \frac{1}{2a^2 A} \left[1 - \frac{2 \operatorname{ch} aH \cos aH}{\operatorname{ch} 2aH + \cos 2aH} \right], \quad n = \frac{1}{a^2 A} \frac{\operatorname{sh} aH \sin aH}{\operatorname{ch} 2aH + \cos 2aH},$$

$$\beta = \frac{\bar{g}}{2a} \frac{\operatorname{sh} 2aH - \sin 2aH}{\operatorname{ch} 2aH + \cos 2aH}, \quad \alpha = \bar{g}H - \frac{\bar{g}}{2a} \frac{\operatorname{sh} 2aH + \sin 2aH}{\operatorname{ch} 2aH + \cos 2aH}.$$

Введем функцию полных потоков В. Б. Штокмана (1), определив ее формулами

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = S_y, \quad \frac{\partial \psi}{\partial y} = -S_x, \quad (16)$$

причем заметим, что при таком представлении S_x и S_y уравнение неразрывности в интегральной форме (13) удовлетворится.

Разрешая (15) относительно наклонов поверхности моря и учитывая (16), получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial \xi}{\partial x} &= -\beta' \frac{\partial \psi}{\partial y} - \alpha' \frac{\partial \psi}{\partial x} - m' T_x + n' T_y, \\ \frac{\partial \xi}{\partial y} &= \beta' \frac{\partial \psi}{\partial x} - \alpha' \frac{\partial \psi}{\partial y} - n' T_x - m' T_y, \end{aligned} \quad (17)$$

где

$$\alpha' = \frac{\alpha}{\beta^2 + \alpha^2}, \quad \beta' = \frac{\beta}{\beta^2 + \alpha^2}, \quad m' = \frac{m\alpha + n\beta}{\beta^2 + \alpha^2}, \quad n' = \frac{n\alpha - m\beta}{\beta^2 + \alpha^2}.$$

Таким образом, наклоны поверхности моря, через которые по формулам (11) определяются горизонтальные компоненты скорости течения, выражаются через функцию полных потоков, к отысканию которой и сводится задача.

Дифференцируя первое выражение (17) по y , а второе по x и вычитая из второго первое, получим

$$\beta' \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \right) + \left(\frac{\partial \beta'}{\partial x} + \frac{\partial \alpha'}{\partial y} \right) \frac{\partial \psi}{\partial x} + \left(\frac{\partial \beta'}{\partial y} - \frac{\partial \alpha'}{\partial x} \right) \frac{\partial \psi}{\partial y} = \operatorname{rot} m'_z \mathbf{T} + \operatorname{div} n' \mathbf{T}, \quad (18)$$

где

$$\operatorname{rot} m'_z \mathbf{T} = \frac{\partial (m' T_y)}{\partial x} - \frac{\partial (m' T_x)}{\partial y}, \quad \operatorname{div} n' \mathbf{T} = \frac{\partial (n' T_x)}{\partial x} + \frac{\partial (n' T_y)}{\partial y}.$$

Таким образом, определение функции полных потоков сводится к интегрированию уравнения эллиптического типа (18). В качестве граничного условия на контуре замкнутого моря L берется условие непротекания

$$(\psi)_L = 0. \quad (19)$$

При произвольном контуре моря решение уравнения (18) при условии (19) находится численным интегрированием по методу сеток. После того как ψ найдено, по формулам (17) вычисляются наклоны поверхности моря, а затем по формулам (11) — горизонтальные компоненты скорости течения. Вертикальная компонента скорости определяется затем из уравнения неразрывности (3), а давление — из уравнения гидростатики (2) после того, как по известным значениям $\partial \xi / \partial x$ и $\partial \xi / \partial y$ вычислены величины ξ .

Если море помимо берегов имеет жидкие границы, то при решении задачи сквозь эти границы должны быть известны расходы воды (функция ψ), определяемые из каких-либо дополнительных соображений.

Дифференцируя первое выражение (15) по x , а второе по y и учитывая (13), получим уравнение для ξ :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\beta \frac{\partial \xi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\beta \frac{\partial \xi}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\alpha \frac{\partial \xi}{\partial y} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(\alpha \frac{\partial \xi}{\partial x} \right) = \text{rot}_z m\mathbf{T} - \text{div } n\mathbf{T}. \quad (20)$$

Уравнение (20) представляет собой обобщение уравнения Экмана⁽²⁾, которое можно получить из (20), предполагая, что глубина моря всюду превышает удвоенную глубину трения. Заметим, что интегрирование уравнения (20) представляет значительно большие трудности, чем интегрирование уравнения (18), ввиду сложности граничных условий для функции ξ и простоты их для функции ψ ^(3,4). Таким образом, применение метода полных потоков значительно упрощает задачу.

Отметим, что предлагаемый нами метод может дать наиболее хорошие результаты при расчетах течений и уровня в не слишком глубоких морях (например, в Аральском или Балтийском), где существенен рельеф дна и менее существенным фактором является неоднородность морской воды.

Государственный океанографический
институт

Поступило
27 I 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Б. Штокман, ДАН, **54**, № 5 (1949). ² V. W. Ekman, Ark. f. Mat., Astr. och Phys., **17**, № 26 (1923). ³ В. В. Шулейкин, Физика моря, Изд. АН СССР, 1953. ⁴ T. Ichie, Oceanographical Magazine, **1**, № 2 (1949).

П. Ф. МИНАЕВ и А. А. СЛЕПОВ

ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛЬНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ОБЛУЧЕНИЯ НЕРВНОЙ СИСТЕМЫ НА СОСТАВ ПЕРИФЕРИЧЕСКОЙ КРОВИ

(Представлено академиком Л. С. Штерн 5 III 1956)

Работами последних лет (¹⁻⁴) показано, что нервная система играет важную роль при лучевых поражениях животного организма. Однако вопрос о конкретных путях влияния изучен еще недостаточно, и менее всего изучена роль различных отделов мозга в лучевых поражениях организма.

С целью дальнейшей разработки этих вопросов мы изучали влияние локального облучения больших полушарий и мозжечка на периферическую кровь, так как предыдущими нашими исследованиями было показано, что при этом в крови наступают большие изменения, подобные тем, которые имеют место и при тотальном облучении организма.

Изменения в периферической крови при облучении различных отделов мозга особенно велики на 3—5 день после облучения животных, когда: 1) наблюдаются ярко выраженные расстройства условнорефлекторной деятельности; 2) клинические извращения нервной деятельности достигают наибольшего развития; 3) в самой нервной ткани отмечаются большие изменения в обмене веществ: нарушается механизм, связанный с окислительным превращением глюкозы (А. В. Голубцова).

Для выяснения роли различных отделов мозга в этиологии и патогенезе лучевой болезни применялся метод воздействия на них направленного пучка рентгеновских лучей. Опыты были проведены главным образом на курах породы леггорн белый. Животные фиксировались в специальном станке и были полностью обездвижены путем фиксации всего туловища и в особенности головы и плечевого пояса. Наиболее удобным материалом из употребляемых нами при фиксации оказался зубоветеринарный станок отечественного производства. Облучение проводилось при помощи аппарата Рум-3. Условия облучения: напряжение на трубке 180 кв, сила тока 10 ма, фильтр 1 мм Al + 0,5 мм Cu, расстояние от трубки до облучаемого поля 20—30 см, мощность дозы 85—114 г в 1 мин. Во избежание ожогов на облучаемое поле накладывался мешочек со льдом. Применялось однократное воздействие дозами от 7000 до 9000 г на большие полушария головного мозга и мозжечок. До облучения и сразу же после облучения производился анализ крови и животные помещались в камеру условных рефлексов.

В результате проведенных экспериментов мы установили, что и при облучении больших полушарий и при облучении мозжечка в периферической крови наблюдаются все фазы кариокинеза лимфобластов, начиная от ранней стадии — профазы и кончая поздней стадией — телофазой (см. рис. 1, а — д).

При облучении мозжечка наблюдаются значительные изменения в составе красной крови — появляются делящиеся ядра материнских клеток, которые мы условно назвали проэритробласти, а также двудерные эритроциты. При облучении больших полушарий головного мозга подобных изменений в периферической красной крови отметить пока не удалось.

Следует подчеркнуть, что при облучении полушарий головного мозга и мозжечка большими дозами в периферической крови наблюдаются изме-

нения, до некоторой степени аналогичные реакциям на тотальное облучение. Изменения в периферической крови у животных с облученным мозжечком выражены значительно сильнее, чем при облучении больших полушарий.

Сравнивая влияние разных облученных отделов мозга на состав периферической крови, мы наблюдаем как сходство, так и различия между ними. Общим при облучении больших полушарий головного мозга и мозжечка является наличие всех стадий кариокинеза лимфоцитов, амитозы лимфоцитов и моноцитов, наличие измененных и патологических форм клеток.

При облучении больших полушарий головного мозга, как нами было установлено ранее, имеет место лейкоцитоз, при облучении же мозжечка лейкопения. Кроме того, во втором случае происходит, как уже говорилось ранее, изменение в красной крови (наличие проэритробластов — см. выше). При облучении мозжечка наличие патологических форм клеток в периферической крови выражено значительно сильнее, чем при облучении больших полушарий. Сроки нормализации состава периферической крови в первом случае значительно длиннее, чем во втором.

При локальном облучении других частей тела животного такими же дозами и таким же пучком рентгеновских лучей мы также наблюдали изменения в составе крови, но они носили иной характер, чем при облучении полушарий головного мозга и мозжечка. Так, например, облучая мышцу бедра курицы (костный мозг экранирован) дозой в 9000 г, нам не удалось обнаружить изменений, которые наблюдались при облучении различных отделов мозга. Правда, отмечаются незначительные изменения в общем количестве лейкоцитов и лейкоцитарной формуле, а также некоторые изменения ядер клеток крови (лимфоцитов, моноцитов, нейтрофилов). Однако эти отклонения не достигают таких размеров, как при облучении отделов мозга; к тому же они очень быстро исчезают. Делящихся путем митоза и амитоза клеток обнаружить не удалось. Уже на 6—7 день после поражения кровь животных по своему составу приближалась к нормальной. Таким образом, локальное облучение мышцы бедра животных большой дозой ионизирующих облучений представляет лишь слабое напоминание о тех изменениях в периферической крови, которые происходили при локальном облучении мозга.

На основании наших и литературных данных можно предположить, что большая роль в лучевых поражениях организма принадлежит нервной системе. Изменения в крови носят вторичный характер. Возможно, что основную причину любых заболеваний крови организма следует искать не столько в самой крови, сколько в нервной системе.

Приведенные нами экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при облучении больших полушарий головного мозга и мозжечка наступают значительные изменения состава периферической крови. Эти изменения наиболее отчетливо выражены у животных при резко выраженных расстройствах высшей нервной деятельности. Гистологические, гематологические и цитологические исследования костного мозга и крови животных с облученной нервной системой помогут выяснить механизм изменений в крови при облучении нервной системы.

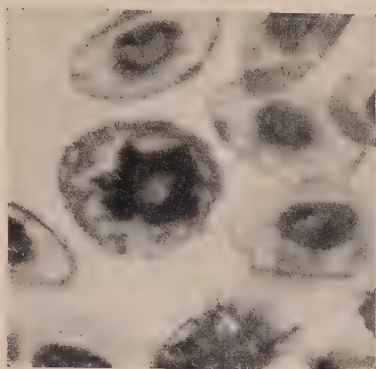
Считаем своим долгом выразить глубокую благодарность проф. А. Л. Шабашу за помощь в работе.

Институт биологической физики
Академии наук СССР

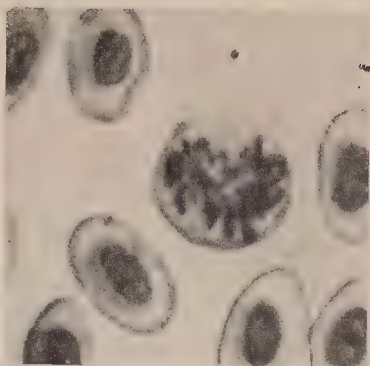
Поступило
5 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

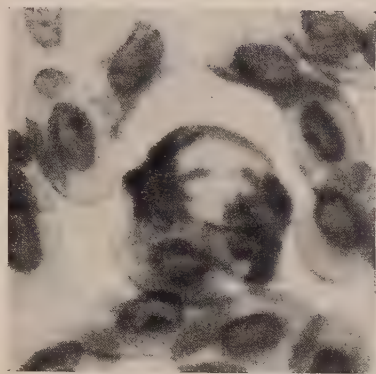
- ¹ А. П. Егоров, В. В. Бочкарев, Кроветворение и ионизирующая радиация, 1955. ² Н. Н. Лившиц, Очерки по радиобиологии, Изд. АН СССР, 1956. ³ П. Ф. Минаев, Сборн. Биохимия нервной системы, Киев, 1953; ДАН, 95, № 3 (1954). ⁴ П. Ф. Минаев, Наука и жизнь, № 3 (1955); Общ. биол., 15, № 6 (1954). ⁵ П. Ф. Минаев, О локальном действии рентгеновских лучей на различные отделы центральной нервной системы животных. Сессия Академии наук СССР по мирному использованию атомной энергии, 1955.



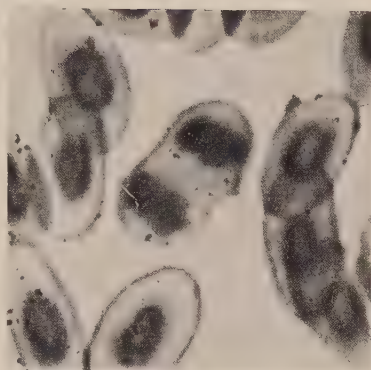
a



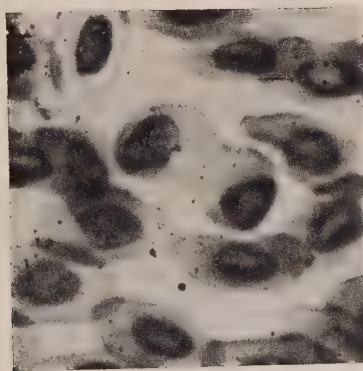
б



в



г



д

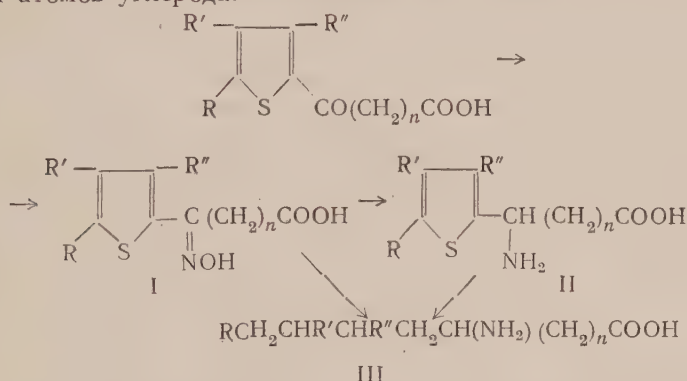
Рис. 1. Стадии непрямого деления лейкоцитов крови птиц при облучении рентгеновскими лучами больших полушарий головного мозга и мозжечка. *a* — отчетливые изменения ядра клетки — так называемая «стадия пластинки» или «материнской звезды» (вид сверху), *б* — последующая стадия расщепления хромозом (нитчатых структур) в стадии «материнской звезды»; *в* — хромозомы расходятся к полюсам, образуя две «дочерние звезды»; *г* — одна из заключительных стадий; разделившиеся ядра разошлись к полюсам и начинается деление протоплазмы; *д* — четко видимая перетяжка тела разделяющейся клетки

ХИМИЯ

Я. Л. ГОЛЬДФАРБ, Б. П. ФАБРИЧНЫЙ и И. Ф. ШАЛАВИНА
НОВЫЙ ОБЩИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ АМИНОКИСЛОТ
АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА

(Представлено академиком А. А. Баландиным 11 II 1956)

Недавно Я. Л. Гольдфарб и Б. П. Фабричный описали⁽¹⁾ новый способ получения алифатических α -аминокислот из соединений ряда тиофена, основанный на способности никеля Ренея служить обессеривающим и вместе с тем гидрирующим агентом. Несколько позднее авторами на примере оксима 2-тиенилглиоксиловой кислоты показано, что к алифатическим α -аминокислотам можно придти и путем обработки скелетным никелем оксиминокислот, образующихся при действии гидроксилamina на соответствующие кетокислоты. Представлялось вполне вероятным, что последний способ можно будет распространить и на другие оксиминокислоты тиофенового ряда. Это позволило бы получать алифатические аминокислоты разных типов, отличающиеся положением аминогруппы по отношению к карбоксилу и имеющие тот общий признак, что атом углерода, несущий аминогруппу, связан с цепью, содержащей не менее 4 атомов углерода:



В связи с этим следует отметить, что кетокислоты тиофенового ряда являются вполне доступными соединениями, образующимися с выходом 60—70% при ацилировании тиофена хлорангидридами полуэфиров ω -дикарбоновых кислот⁽²⁾. Возможность осуществления этого общего метода получения аминокислот, который, однако, пришлось несколько усложнить (см. ниже), была нами установлена на ряде примеров.

Необходимые оксимины кетокислот были получены с выходом 88—92% кипячением соответствующих кетокислот с большим избытком гидроксилamina и щелочи в водном растворе. Как уже отмечено выше, непосредственный переход от оксима к алифатической аминокислоте удалось реализовать лишь в случае оксима 2-тиенилглиоксиловой кислоты. Другие оксимины в аналогичных условиях давали маслообразные вещества; это повлекло за собой необходимость ввести промежуточную стадию восстановления оксиминов в тиофеновые аминокислоты действием амальгамированного алюминия, причем в некоторых случаях рекомендованный Мюллером и Фельдом⁽³⁾ в качестве среды водный спирт заменялся водой; выход при этом практически не уменьшается, но гидроокись алюминия удается отфильтровать быстрее. Здесь

следует отметить, что эта стадия процесса требует дальнейшего изучения, так как продукт часто получается с плохим выходом.

Указанным путем нами были получены γ -(2-тиенил)- γ -аминомасляная (II, $n = 2$), δ -(2-тиенил)- δ -аминовалериановая (II, $n = 3$), ϵ -(2-тиенил)- ϵ -аминокапроновая (II, $n = 4$), ϑ -(2-тиенил)- ϑ -аминопеларгоновая (II, $n = 7$) и i -(2-тиенил)- i -аминокаприновая (II, $n = 8$) кислоты и гидрогенолизом при помощи скелетного никеля первых четырех из них — γ -амино- n -каприловая (III, $n = 2$), δ -амино- n -пеларгоновая (III, $n = 3$), ϵ -амино- n -каприновая (III, $n = 4$) и ϑ -амино- n -тридекановая (III, $n = 7$) кислоты. Некоторые из перечисленных аминокислот не удается освободить от незначительной минеральной примеси; по этой причине при их анализе обнаруживается несколько большее отклонение, чем это соответствует точности метода; однако, анализ n -толуолсульфопроизводных этих аминокислот дал результаты, хорошо совпадающие с вычисленными значениями.

Экспериментальная часть

Получение кетокислот ряда тиофена. Взаимодействием тиофена с хлорангидридами соответствующих ω -карбалкоксихислот по описанному методу (2) были получены кетокислоты: β -(2-теноил)-пропионовая, γ -(2-теноил)-масляная, δ -(2-теноил)-валериановая, η -(2-теноил)-каприловая и ϑ -(2-теноил)-пеларгоновая. Ранее неизвестная γ -(2-теноил)-каприловая кислота была синтезирована нами с выходом 67% действием хлорангидрида ω -карбэтоксикаприловой кислоты на тиофен, ее т. пл. 62—63,5° (после перекристаллизации из разбавленного спирта).

Найдено %: C 61,55; 61,55; H 7,12; 7,11; S 12,29; 12,57
C₁₃H₁₈O₃S. Вычислено %: C 61,39; H 7,13; S 12,60

Оксим β -(2-теноил)-пропионовой кислоты (I, $n = 2$). Раствор 50,4 г β -(2-теноил)-пропионовой кислоты, 61 г NaOH и 57,5 г NH₂OH·HCl в 550 мл воды кипятили с обратным холодильником в течение 4 час. После подкисления охлажденного раствора конц. HCl выпало масло, которое быстро закристаллизовалось. Осадок отфильтрован, промыт водой и высушен в вакууме над P₂O₅. Получено 50,5 г оксима (выход 92%). После перекристаллизации (с активированным углем) из воды его т. пл. 135°.

Найдено %: C 48,35; 48,20; H 4,33; 4,30; S 15,81; 15,98; N 6,75; 6,82
C₈H₉O₃NS. Вычислено %: C 48,23; H 4,55; S 16,09; N 7,03

Оксим γ -(2-теноил)-масляной кислоты (I, $n = 3$). Выход оксима 88,2%, т. пл. 123—124° (после перекристаллизации из воды).

Найдено %: N 6,46; 6,51
C₉H₁₁O₃NS. Вычислено %: N 6,57

Оксим δ -(2-теноил)-валериановой кислоты (I, $n = 4$) получен с выходом 88,5%, т. пл. 116,5—118° (из воды).

Найдено %: N 6,22; 6,12
C₁₀H₁₃O₃NS. Вычислено %: N 6,16

Оксим η -(2-теноил)-каприловой кислоты (I, $n = 7$). Выход 87%, т. пл. 114,5—115° (после перекристаллизации из разбавленного спирта).

Найдено %: N 5,37; 5,25
C₁₃H₁₉O₃NS. Вычислено %: N 5,20

Оксим ϑ -(2-теноил)-пеларгоновой кислоты (I, $n = 8$). Выход 87%. После нескольких перекристаллизаций из разбавленного спирта и разбавленного диоксана оксим плавился при 106—106,5°.

Найдено %: N 4,83; 4,99
C₁₄H₂₁O₃NS. Вычислено %: N 4,94

γ -(2-Тиенил)- γ -аминомасляная кислота (II, $n = 2$). Смесь амальгамированного Al (получен из 24 г Al в зернах), 12 г оксима β -(2-теноил)-пропионовой кислоты и 240 мл воды встряхивалась 16 час. Осадок отделен, промыт несколько раз горячей водой. Фильтрат упарен в ва-

кууме досуха. Остаток промыт абсолютным спиртом и высушен. Вес 3,88 г (выход 34,8%). После перекристаллизации из разбавленного спирта т. пл. 170—171*.

Найдено %: C 51,65; 51,94; H 6,08; 5,85; S 17,07; 17,23; N 7,65; 7,46
 $C_8H_{11}O_2NS$. Вычислено %: C 51,86; H 5,98; S 17,31; N 7,56

n-Толуолсульфопроизводное аминокислоты после перекристаллизации из разбавленного спирта плавилось при 131,5—132°.

Найдено %: N 4,08; 4,05
 $C_{15}H_{17}O_4NS_2$. Вычислено %: N 4,13

δ -(2-Тиенил)- δ -аминовалериановая кислота (II, $n = 3$). Смесь раствора 11,2 г оксима γ -(2-теноил)-масляной кислоты в 224 мл 50%-ного спирта с амальгамированным Al, приготовленным из 22,4 г Al в зернах, встряхивали 16 час. Дальнейшую обработку проводили, как указано выше. Получено 4,47 г δ -(2-тиенил)- δ -аминовалериановой кислоты (выход 42%). После кристаллизации из разбавленного спирта т. пл. 156—157°.

Найдено %: C 54,30; 54,31; H 6,56; 6,71; N 6,83; 6,89
 $C_9H_{13}O_2NS$. Вычислено %: C 54,24; H 6,57; N 7,03

n-Толуолсульфопроизводное аминокислоты после перекристаллизации из разбавленного спирта имело т. пл. 128—129°.

Найдено %: N 3,93; 3,97
 $C_{16}H_{18}O_4NS_2$. Вычислено %: N 3,96

ϵ -(2-Тиенил)- ϵ -аминокапроновая кислота (II, $n = 4$). Амальгамированный Al, приготовленный из 20 г Al в зернах, 9,6 г оксима δ -(2-теноил)-валериановой кислоты и 350 мл воды встряхивали 16 час. Осадок отделен и промыт горячей водой. К фильтрату, упаренному в вакууме до объема около 400 мл, вновь добавлен амальгамированный Al, полученный из 15 г Al в зернах. Смесь встряхивали 16 час. Дальнейшую обработку проводили так же, как указано в предыдущих опытах. Остаток после удаления воды промыт смесью этилового и изопропилового спирта. Вес сухого вещества 2,54 г (выход 28,2%). После повторных кристаллизаций аминокислоты из смеси этилового и изопропилового спирта она плавилась при 166—168°.

Найдено %: C 55,71; 55,56; H 7,05; 7,14; N 6,32; 6,25
 $C_{10}H_{15}O_2NS$. Вычислено %: C 56,30; H 7,08; N 6,57

n-Толуолсульфопроизводное этой аминокислоты после перекристаллизации из разбавленного спирта плавилось при 81,5—83°.

Найдено %: C 55,83; 55,98; H 5,72; 5,79; N 3,63; 3,76
 $C_{17}H_{21}O_4NS_2$. Вычислено %: C 55,56; H 5,76; N 3,81

ϑ -(2-Тиенил)- ϑ -аминопеларгоновая кислота (II, $n = 7$) получена из оксима η -(2-теноил)-каприловой кислоты в условиях восстановления оксима β -(2-теноил)-пропионовой кислоты. Из 15 г оксима получено 2,96 г ϑ -(2-тиенил)- ϑ -аминопеларгоновой кислоты с т. пл. 162—169°.

Найдено %: C 60,67; 60,56; H 8,19; 8,16; S 12,44; 12,56; N 4,87; 4,90
 $C_{13}H_{21}O_2NS$. Вычислено %: C 61,14; H 8,29; S 12,54; N 5,49

n-Толуолсульфопроизводное аминокислоты после перекристаллизации из разбавленного спирта плавилось при 114,5—115,5°.

Найдено %: C 58,41; 58,42; H 6,58; 6,75; N 3,42; 3,55
 $C_{20}H_{27}O_4NS_2$. Вычислено %: C 58,64; H 6,65; N 3,42

ι -(2-Тиенил)- ι -аминокаприновая кислота (II, $n = 8$) получена восстановлением оксима ϑ -(2-теноил)-пеларгоновой кислоты. После перекристаллизации из разбавленного спирта т. пл. 152—153,5°.

Найдено %: C 62,02; 62,11; H 8,39; 8,49; N 5,07; 4,98
 $C_{14}H_{23}O_2NS$. Вычислено %: C 62,41; H 8,60; N 5,20

γ -Амино-*n*-каприловая кислота (III, $n = 2$). К раствору 5,0 г γ -(2-тиенил)- γ -аминомасляной кислоты в 250 мл воды, нагретому до 65°, при перемешивании прибавлено 25 г скелетного Ni. Перемешивание при 65—70° продолжалось 3 часа (до отрицательной качественной реакции на S,

* Температура плавления во всех случаях определялась в предварительно нагретом приборе.

проба с нитропруссидом натрия). Катализатор отфильтрован и многократно промыт горячей водой. Объединенные фильтраты упарены досуха в вакууме. Остаток высушен в вакууме над P_2O_5 . Вес 3,5 г (выход 73%, с учетом кристаллизационной воды). Для очистки раствор аминокислоты кипятили с активированным углем; к фильтрату добавлен 7-кратный объем спирта. При охлаждении раствора льдом выпал осадок, который был отфильтрован и высушен в вакууме над P_2O_5 .

Найдено %: C 54,40; 54,31; H 10,76; 10,69; N 7,86; 7,72
 $C_8H_{17}O_2N \cdot H_2O$. Вычислено %: C 54,22; H 10,81; N 7,91

Данные анализа показали, что γ -аминокаприловая кислота после высушивания в течение суток в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 содержит кристаллизационную воду. Последняя удаляется при высушивании аминокислоты в вакууме над P_2O_5 в течение 2,5 час. при 80° . Безводная аминокислота плавится при $147-149^\circ$.

n-Толуолсульфопроизводное γ -аминокаприловой кислоты после перекристаллизации из разбавленного спирта плавилось при $99-100^\circ$.

Найдено %: N 4,56; 4,45
 $C_{15}H_{23}O_4NS$. Вычислено %: N 4,47

δ -А м и н о-*n*- п е л а р г о н о в а я к и с л о т а (III, $n = 3$) Действием 24 г скелетного Ni на 4,45 г δ -(2-тиенил)- δ -аминовалериановой кислоты получено 2,05 г δ -аминопеларгоновой кислоты (выход 53%). Аминокислота очищена пересаживанием эфиром из спиртового раствора и кристаллизацией из изопропилового спирта. Т. пл. $129-129,5^\circ$. Аминокислота хорошо растворима в воде и этиловом спирте.

Найдено %: C 62,28; 62,25; H 11,06; 11,06; N 7,77; 7,79
 $C_8H_{19}O_2N$. Вычислено %: C 62,47; H 11,07; N 8,10

n-Толуолсульфопроизводное после перекристаллизации из разбавленного спирта имело т. пл. $96,5-98^\circ$.

Найдено %: N 4,22; 4,17
 $C_{16}H_{25}O_4NS$. Вычислено %: N 4,28

ϵ -А м и н о-*n*- к а п р и н о в а я к и с л о т а (III, $n = 4$). При гидрогенолизе 4,3 г ϵ -(2-тиенил)- ϵ -аминокапроновой кислоты в указанных выше условиях получено 1,52 г ϵ -аминокаприновой кислоты (выход 40%). После пересаживания эфиром из спиртового раствора она плавилась при $190,5-192^\circ$.

Найдено %: C 63,46; 63,28; H 10,85; 10,80; N 7,12; 7,27
 $C_{10}H_{21}O_2N$. Вычислено %: C 64,12; H 11,30; N 7,48

n-Толуолсульфопроизводное после перекристаллизации из разбавленного спирта плавилось при $98-98,5^\circ$.

Найдено %: C 59,79; 59,73; H 8,03; 7,84; S 9,70; 9,64; N 3,98; 3,85
 $C_{17}H_{27}O_4NS$. Вычислено %: C 59,79; H 7,97; S 9,39; N 4,10

δ -А м и н о-*n*- т р и д е к а н о в а я к и с л о т а (III, $n = 7$). Гидрогенолиз δ -(2-тиенил)- δ -аминопеларгоновой кислоты проведен так же, как указано выше, но в присутствии NH_3 . Из 3,4 г исходной аминокислоты получено 1,45 г δ -аминотридекановой кислоты. Аминокислота очищена перекристаллизацией из абсолютного изопропилового спирта. Т. пл. $127-129^\circ$.

Найдено %: C 67,30; 67,17; H 11,56; 11,62; N 5,90; 5,89
 $C_{13}H_{27}O_2N$. Вычислено %: C 68,06; H 11,87; N 6,11

n-Толуолсульфопроизводное после перекристаллизации из разбавленного спирта плавилось при $58-59^\circ$.

Найдено %: C 62,49; 62,23; H 8,40; 8,60; N 3,61; 3,68
 $C_{20}H_{33}O_4NS$. Вычислено %: C 62,63; H 8,67; N 3,65

Институт органической химии
 им. Н. Д. Зелинского
 Академии наук СССР

Поступило
 26 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

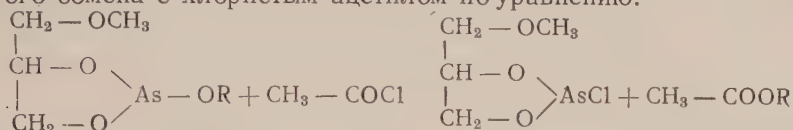
¹ Я. Л. Гольдфарб, Б. П. Фабричный, ДАН, **100**, 461 (1955). ² D. P ara, E. Schwenk, H. Napkin, J. Am. Chem. Soc., **69**, 3021 (1947). ³ A. Müller, E. Feld, Monatsh. f. Chem., **58**, 22 (1931).

Гильм КАМАЙ и Н. А. ЧАДАЕВА

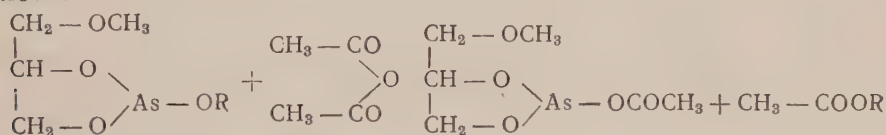
ДЕЙСТВИЕ ГАЛОИДАНГИДРИДОВ И АНГИДРИДА УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА ГЛИКОЛЕВЫЕ ЭФИРЫ ФЕНИЛАРСИНИСТОЙ КИСЛОТЫ

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 16 I 1956)

В работе (1) нами показано, что алкильные эфиры α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты сравнительно легко вступают в реакцию простого обмена с хлористым ацетилом по уравнению:



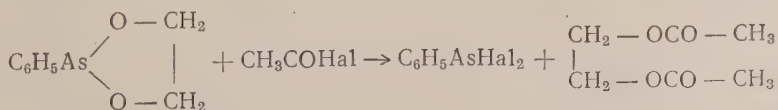
Вышеназванные эфиры также реагируют без разрыва цикла с уксусным ангидридом при нагревании с образованием соответствующего ацетата и моноацетильного производного α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты:



Таким образом нами было доказано, что смешанные циклические эфиры мышьяковистой кислоты с хлористым ацетилом и уксусным ангидридом реагируют по реакции обмена, причем цикл $\begin{array}{c} > \text{C} - \text{O} \\ | \\ > \text{C} - \text{O} \end{array} \text{As}$ — оказался в этих условиях достаточно прочным и сохранился.

Настоящая небольшая работа представляет дальнейшее развитие наших исследований в области циклических гликолевых эфиров ариларсинистой кислоты и их свойств. Здесь мы задались целью изучить реакцию взаимодействия галогидангидридов и ангидрида уксусной кислоты с циклическими эфирами фениларсинистой кислоты и выяснить при этом, идет ли реакция с полным или частичным разрывом цикла.

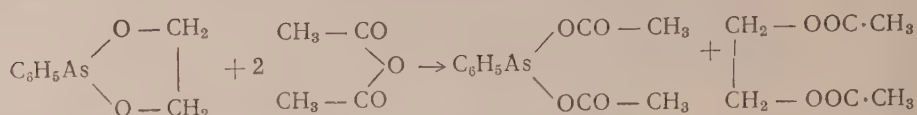
Проведенные нами опыты по взаимодействию этиленгликолевого эфира фениларсинистой кислоты как с хлористым, так и бромистым ацетилом показали, что между ними идет обменная реакция с выделением значительного количества тепла с образованием диацетата этиленгликоля и фенилдигалогидарсина:



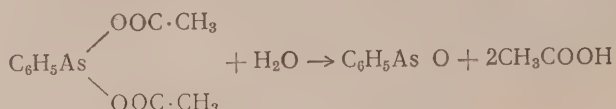
где $\text{Na} - \text{Cl}$ или Br .

Нами также было установлено, что при нагревании смеси уксусного ангидрида и этиленгликолевого эфира фениларсинистой кислоты происходит

разрыв цикла и образуются два соединения: этиленгликольдиацетат и диацетильное производное фениларсинистой кислоты:

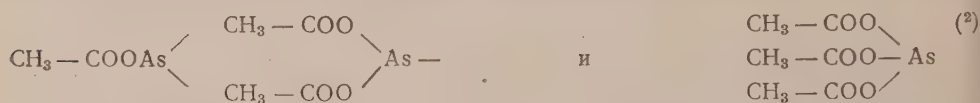


Диацетильное производное фениларсинистой кислоты представляет собой прозрачную маслянистую жидкость с резким запахом, напоминающим уксусную кислоту. Водой быстро гидролизуется.



Действие уксусного ангидрида на пирокатехиновой эфир фениларсинистой кислоты привело также к аналогичным результатам; выделено два вещества: кристаллическое диацетатпирокатехина и диацетоксифениларсин.

Итак, нашим синтезом диацетильного производного фениларсинистой кислоты дополнен ряд ацетильных производных мышьяковистой кислоты:



Экспериментальная часть

Исходные вещества, этиленгликолевый и пирокатехиновый эфиры фениларсинистой кислоты нами описаны ранее ⁽³⁾.

Действие хлористого ацетила на этиленгликолевый эфир фениларсинистой кислоты. В перегонную колбу Арбузова помещалось 12,3 г этиленгликолевого эфира фениларсинистой кислоты и через капельную воронку приливалось 9,1 г хлористого ацетила. При этом температура реакционной смеси повысилась от 26 до 97°. Далее содержимое колбы нагревалось на масляной бане до 155° в течение 1 часа. По охлаждении проводилась перегонка в вакууме. Получены следующие фракции: I. 70—81°/12 мм 6,8 г; II. 110—114°/10 мм 7,8 г; III. 114—115° 1,8 г.

При вторичной перегонке из I фракции получено вещество с т. кип. 186—188° в количестве 4,1 г с n_D^{20} 1,4203; d_4^{20} 1,0278. По данным анализа оно является диацетатом этиленгликоля.

III фракция анализировалась без дополнительной очистки.

Найдено %: As 33,76; 33,78; Cl 31,67; 31,78
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsCl}_2$. Вычислено %: As 33,60; Cl 31,80

По данным анализа на мышьяк и хлор III фракция оказалась чистым фенилдихлорарсином.

Действие бромистого ацетила на этиленгликолевый эфир фениларсинистой кислоты. К 12,15 г этиленгликолевого эфира фениларсинистой кислоты прибавлено по каплям при наружном охлаждении 13 г бромистого ацетила. Реакция идет с выделением значительного количества тепла. По окончании прибавления смесь нагревалась на масляной бане в течение 1 часа при 100—103°. При перегонке в вакууме получены фракции: I. 71—78°/10 мм 7,5 г; II. 129—138°/10 мм 4,2 г; III. 143—144°/10 мм 10,9 г.

После промывки I фракции раствором соды, дважды водой и сушки оставшаяся жидкость перегнана. Т. кип. 186—187° и n_D^{20} 1,4145. III фракция анализировалась без дополнительной перегонки.

Найдено %: As 23,95; 24,02; Br 50,31; 50,99
 $C_6H_5AsBr_2$. Вычислено %: As 24,02; Br 51,25

Итак, при действии бромистого ацетила на этиленгликолевый эфир фениларсинистой кислоты также идет реакция обмена, в результате которой образуются гликольдиацетат и фенилдибромарсин.

Действие уксусного ангидрида на этиленгликолевый эфир фениларсинистой кислоты. В перегонную колбу помещалось 13,15 г этиленгликолевого эфира фениларсинистой кислоты и 12,7 г уксусного ангидрида. Далее смесь нагревалась на масляной бане до температуры кипения уксусного ангидрида в течение 6 час. Затем при вакуум-перегонке получены фракции: I. 50—77°/14 мм, n_D^{20} 1,4185, 9,2 г; II. 152—168°/16 мм, n_D^{20} 1,5481, 3,15 г; III. 128—130°/2 мм, n_D^{20} 1,5485, 7,9 г.

Из I фракции после соответствующей обработки перегонки выделен этиленгликольдиацетат с т. кип. 186—186° и n_D^{20} 1,4184. Из III фракции выделена фракция с т. кип. 128—129°/2 мм.

Найдено %: As 27,81; 27,54
 $C_{10}H_{11}AsO_4$. Вычислено %: As 27,73

По данным анализа, полученное вещество является диацетоксифениларсином $C_6H_5As(OCOCH_3)_2$. Прозрачная жидкость с d_4^{20} 1,4268 и n_D^{20} 1,5485. На влажном воздухе быстро покрывается белой пленкой, вероятно, окиси фениларсина.

Действие уксусного ангидрида на пирокатехиновый эфир фениларсинистой кислоты. Аналогично вышеописанному смесь 7,8 г пирокатехинового эфира фениларсинистой кислоты и 6,0 г уксусного ангидрида нагревалась на масляной бане в течение 5 час. до температуры 120°. При перегонке в вакууме получены фракции: I. 117—122°/3 мм, n_D^{22} 1,5092, 3,7 г; II. 123—137°/3 мм, n_D^{22} 1,5495, 6,0 г.

I фракция вскоре закристаллизовалась. Кристаллы промывались до нейтрализации раствором бикарбоната, затем дважды горячей водой. По охлаждении кристаллы отделялись, отжимались между листами фильтровальной бумаги и сушились на воздухе. Т. пл. 63—64°. Следовательно, выделенное вещество является чистым диацетатом пирокатехина.

II фракция разгонялась повторно, причем выделена основная масса продукта с т. кип. 126—128°/11 мм с n_D^{20} 1,5455, которая является описанным выше диацетильным производным фениларсинистой кислоты.

Омыление $C_6H_5As(OCOCH_3)_2$. 3,2 г диацетильного производного фениларсинистой кислоты смешивалось с 50 мл воды. Далее смесь нагревалась до кипения и оставлялась на несколько дней при комнатной температуре. Белый осадок был отфильтрован, промыт водой, сушился до постоянного веса. Т. пл. 123—125°.

Найдено %: As 44,48; 44,58
 $C_6H_5AsO = O$. Вычислено %: As 44,59.

Химический институт
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала АН СССР

Поступило
12 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Гильм Камай, Н. А. Чадаева, ДАН, **95**, 81 (1954). ² O. Pohl, Ber., **22**, 973 (1889); A. Pictet, A. Boll, Bull. Soc. Chim., (3), **33**, 1139 (1905); H. Schmidt, Zs. anorg. allg. Chem., **225**, 238 (1948); H. Gutbier, H.-G. Plust, Ber., **88**, 1777 (1955).
³ Гильм Камай, Н. А. Чадаева, ДАН, **86**, 71 (1952); Гильм Камай, З. Л. Хисамова, Н. А. Чадаева, ДАН, **89**, 1015 (1953); Г. Камай, Н. А. Чадаева, Изв. Казан. фил. АН СССР, сер. хим. наук, № 2, 19 (1955).

М. Я. КРАФТ и В. В. КАТЫШКИНА

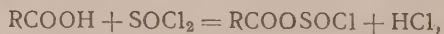
РЕАКЦИЯ В СИСТЕМАХ КАРБОНОВАЯ КИСЛОТА — ХЛОРИСТЫЙ ТИОНИЛ. НОВЫЙ ТИП КАТИОННОГО КАТАЛИЗА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 11 II 1956)

В предыдущем сообщении ⁽¹⁾ нами было показано, что реакция фенолов с хлорокисью фосфора, приводящая к образованию хлорангидридов арил-фосфорных кислот, значительно ускоряется в присутствии нейтральных солей элементов I группы (NaCl, KCl). При этом было установлено, что активность катализатора, например NaCl, в большой степени зависит от константы диссоциации фенола — чем больше константа диссоциации, тем эффективнее действует добавка нейтральной соли. Ряд нитрофенолов только таким образом удается ввести в реакцию с POCl_3 , так как без добавки нейтральных солей они с POCl_3 не реагируют. Эти наблюдения позволили высказать предположение о механизме найденного нами нового типа катионного катализа, согласно которому действие хлористого натрия объясняется тем, что в реакционной среде происходит распределение ионов натрия с образованием некоторого, конечно очень незначительного, количества фенолята (например, пикрата натрия), который моментально реагирует с POCl_3 с образованием хлорангидрида арилфосфорной кислоты. При этом, естественно, опять получается NaCl, и цикл реакций продолжается до тех пор, пока не прореагирует весь фенол.

Высказанное предположение о механизме действия нейтральных солей показывает, что новый тип катионного катализа может быть распространен на ряд других реакций. Необходимыми условиями для этого должны быть: 1) первая компонента должна обладать ясно выраженным кислотным характером; 2) вторая компонента должна быть соединением с очень подвижным атомом галоида и, кроме того, иметь достаточно большую диэлектрическую постоянную — быть ионизирующим растворителем для того, чтобы могло происходить упомянутое перераспределение катиона.

С этой точки зрения большой интерес представляла хорошо известная реакция карбоновых кислот с хлористым тионилом, которая является лучшим и давно известным способом получения хлорангидридов карбоновых кислот ⁽²⁾. Действительно, неоднократно высказывалось предположение ⁽³⁾, что эта реакция протекает с промежуточным образованием смешанного хлорангидрида:

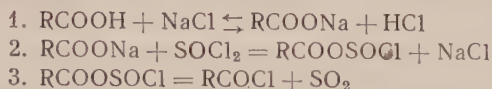


который неустоек и распадается с образованием хлорангидрида карбоновой кислоты и SO_2 .

Первая компонента — карбоновая кислота — вполне удовлетворяет приведенным условиям, а хлористый тионил достаточно реакционноспособное вещество, диэлектрическая постоянная его достаточно высока (9,05), и он является ионизирующим растворителем ⁽⁴⁾.

Таким образом, представляло большой интерес выяснить, не будет ли и реакция карбоновых кислот с хлористым тионилом катализироваться нейтральными солями. Эта реакция заинтересовала нас еще и потому, что некоторые карбоновые кислоты, например трихлоруксусная кислота, очень вяло реагируют с SOCl_2 . Безекен ⁽⁵⁾ получил хлорангидрид трихлоруксусной кислоты с выходом 30% при нагревании кислоты с SOCl_2 в течение 8 час. Мак-Мастер и др. ⁽⁶⁾ примерно в тех же условиях не смогли получить

того хлорангидрида. Джерард и Траш⁽³⁾ указывают, что при кипячении трихлоруксусной кислоты SOCl_2 в течение 12 час. большая часть кислоты не изменяется. Так как трихлоруксусная кислота является очень сильной кислотой ($K = 2 \cdot 10^{-1}$), то очевидно, что перераспределение иона натрия между NaCl и трихлоруксусной кислотой должно протекать легко и в результате цикла реакций



должен легко получиться искомый хлорангидрид. Течение первой реакции, конечно, значительно облегчается тем, что HCl очень плохо растворяется в кипящем SOCl_2 .

Высказанные предположения мы проверили при изучении кинетики реакции SOCl_2 с трихлоруксусной ($K = 2 \cdot 10^{-1}$), дихлоруксусной ($K_{\text{д}} = 3,3 \cdot 10^{-2}$) и монохлоруксусной ($K = 1,5 \cdot 10^{-3}$) кислотами. Очевидно, степени диссоциации этих кислот в растворе SOCl_2 будут отличаться от приведенных значений, но все-таки порядок расположения в ряду не изменится.

Методика работы была следующей. Реакции проводились при 78° , что достигалось применением специальной колбы с рубашкой. В рубашке находился этиловый спирт, который при проведении реакции нагревался до кипения. В колбу помещалась исследуемая кислота (0,05 M) и большой избыток чистого (?) SOCl_2 (0,25 M). Прибавляемая соль (NaCl , KCl , RbCl) была сильно измельчена, и для того чтобы обеспечить быстрое насыщение реакционной смеси, применялось довольно большое ее количество (1 г); так как растворимость всех этих солей в системе карбоновая кислота — хлористый тионил очень мала, повидимому, меньше 0,1%, то для проведения реакции можно применять значительно меньшее количество (см. ниже). О скорости реакции судили по количеству выделившихся SO_2 и HCl , которые поглощались избытком 1 N NaOH .

Полученные результаты изображены на рис. 1, где по оси абсцисс нанесено время реакции в минутах, а по оси ординат — количество выделившихся SO_2 и HCl в процентах от теории.

Из приведенных кривых видно, что монохлоруксусная кислота сравнительно быстро реагирует с SOCl_2 и без добавки KCl (кривая 1), однако при добавлении KCl скорость реакции увеличивается (1 к). Дихлоруксусная кислота реагирует с SOCl_2 уже значительно медленнее (2), а в присутствии KCl скорость реакции значительно увеличивается (2 к). Трихлоруксусная кислота без катализатора реагирует очень медленно (3), а в присутствии KCl реакция протекает довольно энергично (3 к). Для того чтобы выразить количественно ускорение реакции при добавлении KCl , мы воспользовались тем, что отношение констант скоростей реакции обратно пропорционально времени, за которое реакция протекает на одинаковый процент: $K_1/K_2 = t_2/t_1$.

Монохлоруксусная кислота реагирует на 50% за 35 мин., а с добавкой KCl за 15 мин., откуда следует, что константа скорости реакции от добавления KCl увеличилась в 2,3 раза. В случае дихлоруксусной кислоты $t_1 = 175$ мин. и $t_2 = 40$ мин., откуда получаем, что константа скорости увеличивается от добавки KCl в 4,4 раза. В случае трихлоруксусной кислоты имеем $t_1 = 1700$ мин. и $t_2 = 55$ мин., в этом случае константа скорости увеличивается в 30 раз.

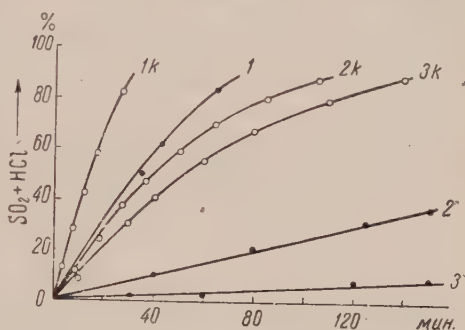


Рис. 1. Кинетика реакций хлоруксусных кислот с SOCl_2

Как видим, наибольшее увеличение константы скорости реакции мы имеем в случае наиболее сильной кислоты — трихлоруксусной. Этот факт следует рассматривать как подтверждение предложенного выше механизма нового типа катионного катализа. С другой стороны, каталитическое действие нейтральных солей при реакции карбоновых кислот с SOCl_2 может служить и косвенным подтверждением предположения о том, что первоначальным продуктом реакции карбоновых кислот с SOCl_2 является нестойкий смешанный хлорангидрид RCOOSOCl . Хлориды разных элементов I группы имеют разную каталитическую активность, что видно из рис. 2, где изображены кривые, характеризующие скорости реакций трихлоруксусной кислоты с

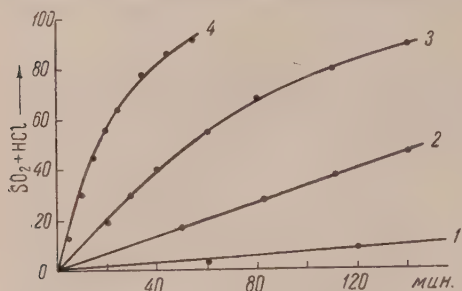


Рис. 2. Кинетика реакции CCl_3COOH с SOCl_2 в присутствии NaCl , KCl и RbCl

SOCl_2 без катализатора (кривая 1), с добавкой NaCl (2), с добавкой KCl (3) и с добавкой RbCl (4). Опыты проводились совершенно аналогично предыдущим.

Как видим, наиболее активным катализатором является RbCl . Зависит ли это от разной растворимости применявшихся солей в SOCl_2 или сказывается разная активность катиона, сказать в настоящее время трудно; вернее всего, имеют влияние оба фактора. Влияние количества растворенной соли

ясно видно из тех опытов, в которых мы применяли органические катионы. Соли четвертичных аммониевых оснований легко растворяются в системе: карбоновая кислота — SOCl_2 . Мы применяли имевшийся в нашей лаборатории триметил- β -бромэтиламмонийбромид (бромхолинбромид). При добавлении к реакционной смеси (0,05 M CCl_3COOH и 0,25 M SOCl_2), 0,05 г бромхолинбромида реакция проходила на 50% за 70 мин., а при добавлении 1 г этой соли — за 10 мин. Естественно, что вместо четвертичной соли можно добавлять к реакционной смеси третичные амины, так как образование соли в растворе обеспечено. Например, при добавлении к реакционной смеси (того же состава) 0,05 г пиридина реакция протекает на 50% за 50 мин., а при добавлении 1 г пиридина реакция протекает на 50% за 7 мин. и полностью заканчивается за 20 мин. Попытка использовать в качестве катализатора оксониевые соли (добавлением к реакционной смеси серного эфира) результатов не дала — очевидно, в этом случае основные свойства катиона были недостаточно ярко выражены. Описанные в настоящем сообщении каталитические явления могут быть с успехом использованы во всех тех случаях, когда реакция карбоновой кислоты с SOCl_2 протекает вяло и особенно в случае кислот с большой константой диссоциации. Как пример опишем метод получения хлорангидрида трихлоруксусной кислоты.

Смесь 98 г трихлоруксусной кислоты (0,6 M), 107 г SOCl_2 (0,9 M) и 2 г KCl нагревают в колбе с обратным холодильником, защищенном от доступа влаги (хлоркальциевая трубка), на водяной бане при 80—85°. Вначале наблюдается энергичное выделение смеси SO_2 и HCl , которое через 7—8 час. практически прекращается. Остывшую смесь отфильтровывают через стеклянный фильтр (№ 2) от хлористого калия и разгоняют с колонкой. Выход 95 г хлорангидрида, или 87% теории. Т. кип. 114—115,5° при 721 мм.

Всесоюзный научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт
им. С. Орджоникидзе

Поступило
7 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Я. Крафт, В. В. Катышкина, ДАН, 86, 725 (1952). ² Н. Мейер, Monatsh. f. Chem. 22, 109, 415 (1901). ³ W. Gergard, A. M. Thrush, J. Chem. Soc., 1953, 2117. ⁴ Е. Бруннек, Zs. anorg. alg. Chem., 270, 201 (1952). ⁵ J. Boeseken, Rec. d. Trav. Chim. d. Pays-Bas 29, 10 (1910). ⁶ L. McMaster, F. F. Ahmann J. Am Chem. Soc., 50, 145 (1928). ⁷ D. L. Cottle, J. Am. Chem. Soc., 68, 1380 (1946).

Член-корреспондент АН СССР Д. Н. КУРСАНОВ и З. Н. ПАРНЕС

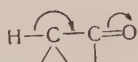
О РЕАКЦИИ ВОДОРОДНОГО ОБМЕНА ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

Химические свойства цикlopentadiена (I) свидетельствуют о наличии в его молекуле двух атомов водорода, отличающихся от других, а именно, атомов водорода метиленовой группы. Особая подвижность этих атомов водорода выражается в способности цикlopentadiена давать металлические производные при действии некоторых щелочных металлов, а также гриньярова реактива (1). Цикlopentadiен чрезвычайно легко вступает в реакции конденсации с кетонами и альдегидами с образованием фульвенов. Можно было ожидать, что и в реакциях водородного обмена особый характер двух атомов водорода метиленовой группы цикlopentadiена также найдет себе выражение.

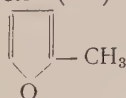
Мы решили исследовать подвижность атомов водорода в цикlopentadiене, воспользовавшись для этого реакцией водородного обмена с окисью дейтерия в присутствии щелочного катализатора N,N'-диметилпиридон-имина.

Оказалось, что не два, а все шесть атомов водорода цикlopentadiена в чрезвычайно мягких условиях вступают в реакцию водородного обмена с окисью дейтерия в растворе диоксана.

Это показывает, что в реакции водородного обмена особые свойства водородов метиленовой группы не проявляются. Необходимо отметить, что обменное равновесие при этом достигается приблизительно за 20 час. при 20°, т. е. в тех условиях, когда даже атомы водорода, находящиеся в сопряжении с карбонильной группой, например в альдегидах и кетонах, в реакцию водородного обмена практически не вступают.



Чтобы исследовать, какая группировка ответственна за реакцию водородного обмена всех шести атомов водорода, мы изучили водородный обмен сильвана (II) и пиррола (III).



(II)



(III)

При этом оказалось, что даже в более жестких условиях (10 час. при 50° + 20 час. при 20°) сильван практически не вступает в реакцию водородного обмена, а пиррол обменивает только один водород, связанный с азотом. Полученные нами данные по обменоспособности пиррола согласуются с результатами работ Коизуми и Титани (2). Однако мы не могли непосредственно использовать их данные из-за того, что японские исследователи проводили опыты в условиях, отличных от наших.

Отсутствие обменоспособности атомов водорода в СН-группах у сильвана и пиррола показывает, что ответственной за подвижность атомов водорода в цикlopentadiене, содержащем, так же как сильван и пиррол, группировку $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}<$, является метиленовая группа.

Повышенную подвижность атомов водорода метиленовой группы обычно объясняют сопряжением ее С — Н-связей с двумя соседними этиленовыми связями цикlopentadiенового кольца. Хотя это соображение могло бы объяснить подвижность лишь двух, а не всех шести атомов водорода, мы исследовали реакцию водородного обмена циклогептатриена, молекула которого также имеет метиленовую группу в сопряжении с двумя соседними этиленовыми связями (IV).

Оказалось, однако, что в тех условиях, когда все шесть атомов водорода цикlopentadiена обмениваются с окисью дейтерия, циклогептатриен в реакцию водородного обмена не вступает.

Следовательно, надо было искать иное объяснение обменоспособности атомов водорода цикlopentadiена.

Таблица 1

Результаты опытов, проведенных при 20° за 22 часа

| Вещество | Вычисл. при обмене всех Н в $\gamma/\text{см}^3$ | Опыт в $\gamma/\text{см}^3$ | % |
|---------------------------|---|--------------------------------|----|
| Цикlopentadiен | 5190 | 4850 | 94 |
| Циклогептатриен | 3140 | 25 | 1 |
| Ферроцен | 23580 | 325 | 1 |

Таблица 2

Результаты опытов, проведенных при 50° (10 час.) +
+ 20° (20 час.)

| Вещество | Вычисл. при обмене в $\gamma/\text{см}^3$ | | Опыт в $\gamma/\text{см}^3$ | % |
|--------------------------|--|-------|--------------------------------|-----|
| | 1 Н | все Н | | |
| Пиррол | 3325 | 5755 | 2895 | 87* |
| Сильван | 2035 | | 65 | 3* |
| Ферроцен | | 9950 | 270 | 3 |
| Цикlopentadiен | | 4440 | 4150 | 93 |

* % обмена от величины, вычисленной для одного атома водорода.

Еще в 1931 г. Хьюккель (³), пользуясь методом молекулярных орбит, теоретически показал, что циклическая группировка из пяти СН-групп должна обладать устойчивостью и ароматичностью в том случае, если она представляет анион (V). Циклическая группировка из семи СН-групп должна обладать устойчивостью и ароматичностью, если она представляет катион (VI).

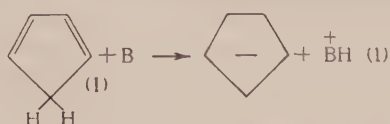


В дальнейшем эти выводы получили экспериментальное подтверждение, в частности в работе Доринга по синтезу солей тропилия (⁴), а также в исследованиях по ферроцену и его аналогам (⁵⁻⁷), в результате которых был установлен ароматический характер этих соединений.

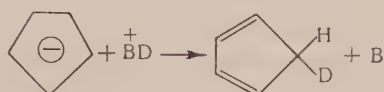
Рассмотрим реакцию водородного обмена цикlopentadiена с точки зрения этих представлений.

Первым актом реакции является отрыв протона от метиленовой группы

при действии основания (В), которым в нашем случае является N,N'-диметилпиридонимин. Эта реакция существенно облегчается ароматической стабилизацией образующегося аниона циклопентадиенила.



Полученное новое основание — анион циклопентадиенила — реагирует с BD^+ (или D_2O) с образованием дейтероциклопентадиена и первоначального основания В (или OD^-).



Многочисленное повторение актов установления кислотно-основного равновесия (уравнения (1) и (2)) должно привести к обмену всех шести атомов водорода циклопентадиена лишь при том неременном условии, если отрицательный заряд аниона циклопентадиенила не будет находиться при каком-нибудь одном определенном атоме углерода.

Если основание В отсутствует, то первый акт реакции (1) происходить не будет и, следовательно, не должен происходить водородный обмен циклопентадиена. Действительно, опыты показывают, что циклопентадиен ни в слабокислой, ни в нейтральной среде в реакцию водородного обмена не вступает (табл. 3).

В случае циклогептатриена, согласно расчетам Хьюккеля⁽³⁾, образование аниона циклогептатриенила следует считать практически невероятным. Вследствие этого реакция водородного обмена не происходит.

Мы не видим возможности истолковать полученные нами данные иначе, чем с точки зрения представлений Хьюккеля, согласно которым анион циклопентадиенила имеет ароматический характер и отрицательный заряд его не локализован при каком-нибудь одном углероде.

В связи с вышеизложенным нам казалось интересным исследовать также обменоспособность ферроцена (VII). Оказалось, что ферроцен в реакцию водородного обмена практически не вступает. В том случае, если бы связь атома железа с циклопентадиенильным остатком была чисто ионной, следовало бы ожидать, что ферроцен будет вступать в реакцию водородного обмена. Отсутствие обмена показывает, что эту связь следует рассматривать как ковалентную.

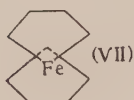


Таблица 3

Результаты опытов по водородному обмену циклопентадиена в нейтральной и кислой среде (20°, 22 часа)

| Среда | Вычислено при обмене в $\gamma/\text{см}^3$ | | Опыт в $\gamma/\text{см}^3$ |
|-----------------------------------|--|------|--------------------------------|
| | 2H | 6H | |
| Нейтральная . . . | 3745 | 4880 | 85 |
| 19% H_2SO_4 . . . | 5415 | | 70 |
| 15% H_2SO_4 . . . | 4415 | 5900 | 150 |

Анализы на содержание дейтерия выполнены Р. Г. Кононовой.

Опыты проводились с веществами, взятыми в следующих соотношениях: 0,1 моля вещества, 1 г D_2O и 0,1 г диметилпиридонимина. К смеси добавляли очищенный диоксан до общего объема 50 мл. После опыта исследуемое вещество выделяли, очищали перегонкой или перекристаллизацией и сжигали. Затем измеряли поплавковым методом избыточную плотность очищенной стандартным способом воды сжигания. Взятый для опытов циклопентадиен был получен деполимеризацией димера и имел т. кип. $41-42^\circ$; n_D^{20} 1,4445.

По окончании опыта циклопентадиен отгоняли в вакууме (80 мм) и улавливали в ловушке, охлажденной жидким азотом. Затем сушили при помощи $CaCl_2$ и перегоняли при обычном давлении, отбирая фракцию $41-43^\circ$.

Циклогептатриен был любезно предоставлен нам М. Е. Вольпиным, которому мы выражаем нашу признательность. Взятый для опытов циклогептатриен содержал 9% толуола. Т. кип. $113,1-113,3^\circ$ (735 мм); n_D^{20} 1,5192. Отсутствие водородного обмена толуола было подтверждено специальным опытом. По окончании опыта по водородному обмену циклогептатриена к раствору добавляли пентан и холодную воду. Пентановый слой отделяли, сушили и, отогнав пентан, перегоняли циклогептатриен.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
20 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

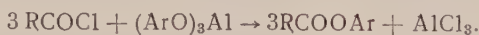
- ¹ V. Grignard, C. Courtot, C. R., 158, 1763 (1914). ² M. Koizumi, T. Tani, Bull. Chem. Soc. Japan, 12, 107 (1937); 13, 85, 298 (1938). ³ E. Hückel, Zs. f. Physik, 70, 204 (1931). ⁴ W. E. Doering, L. H. Knox, J. Am. Chem. Soc., 76, 3203 (1954). ⁵ R. Woodward, M. Rosenblum, M. Whiting, J. Am. Chem. Soc., 74, 3458 (1952). ⁶ А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова и др., ДАН, 97, 459 (1954). ⁷ E. O. Fischer, Angew. Chem., 67, 475 (1955).

В. К. КУСКОВ и Л. П. ЮРЬЕВА

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ И ОКСИКЕТОНОВ АЦИЛИРОВАНИЕМ ФЕНОЛЯТОВ АЛЮМИНИЯ И АРИЛБОРАТОВ

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 18 II 1956)

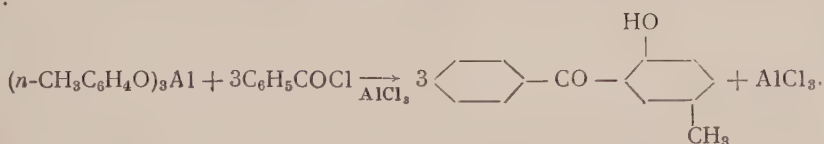
В настоящей работе мы получили ароматические эфиры карбоновых кислот ацилированием фенолятов алюминия эквивалентными количествами хлорангидрида:



Были получены фенилацетат, фенилбензоат и *n*-крезилбензоат с выходами, близкими к теоретическим.

Реакция протекает при температуре водяной бани. Нагревание до 160° ведет к тому, что часть сложного эфира перегруппировывается в оксикетон; очевидно, за счет получающегося в процессе реакции хлористого алюминия частично протекает реакция Фриса (1). Феноляты алюминия получают с количественным выходом растворением алюминиевых стружек в соответствующем феноле (2). Этот способ получения ароматических сложных эфиров удобен в качестве препаративного.

Если смесь фенолята алюминия и хлорангидрида кислоты нагреть до растворения и затем обработать хлористым алюминием и вновь нагреть, то вместо сложных эфиров получают с хорошим выходом оксикетоны. Например, с почти количественным выходом получается 2-окси-5-метилбензоненон:



Течение реакции отличается от реакции Фриса. Общее количество хлористого алюминия в нашем способе синтеза 0,83—0,73 и даже 0,5 моля на 1 моль хлорангидрида (возможно, кроме этого, 1/3 моля получается в результате реакции), т. е. меньше, чем в реакции Фриса, где требуется 1,2—1,3 и иногда до 2 мол. хлористого алюминия на 1 моль сложного эфира (3, 4). Далее, при проведении реакции Фриса с фенилацетатом в бензоле получается много ацетофенона, т. е. бензол является одним из реагентов (5). Мы нашли, что ацилирование фенолята алюминия хлористым ацетиллом успешно протекает в бензоле; получают с хорошим выходом (88%) *o*- и *n*-оксиацетофеноны, причем ацетофенона не получается совсем, т. е. бензол в реакцию не вступает. Отметим также, что в нашей реакции нередко получают другие соотношения получаемых изомерных оксикетонов.

Примечательно, что иногда количество хлористого алюминия меньше молекулярного по отношению к хлорангидриду (и к получаемому оксикетону), например при получении оксibenзофенонов. Возможно, что протекает непосредственное ацилирование фенолята алюминия. Разумеется, не исключена возможность того, что частично реакция протекает через стадию сложного эфира.

Попытки получить оксикетоны с меньшими количествами хлористого алюминия не дали положительного результата, получается смесь оксикетона и сложного эфира.

При ацилировании хлористым бензоилом аналога фенолята алюминия — трифенилбората — был получен фенолбензоат с выходом 75%. При ацилировании трипаракрезилбората хлористым бензоилом в присутствии 1,33 моля хлористого алюминия (на 1 моль хлорангидрида) получен соответствующий оксикетон, 2-окси-5-метилбензофенон (80%).

Экспериментальная часть

Опыты проводились в трехгорлой колбе с мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром.

I. Получение сложных эфиров

Фенилбензоат. К суспензии 30,6 г (0,1 г-мол.) фенолята алюминия в 50 мл бензола прикапывали в течение 30 мин. 42,2 г (0,3 г-мол.) хлористого бензоила. Затем колбу нагревали 30 мин. на водяной бане, причем фенолят переходит в раствор. Смесь оставляли стоять сутки, после чего при охлаждении водой прикапывали 200 мл 8% соляной кислоты, не выше 30°. Затем нагревали 10 мин. на водяной бане и охлаждали. Отфильтровывали частично выпавший в осадок фенолбензоат, отделяли бензольный слой и отгоняли бензол; в остатке — фенолбензоат; продукт сушили на воздухе; выход 58 г (98% от теоретического) т. пл. 69° (из спирта).

***n*-Крезилбензоат.** Получается аналогично из 34,8 г (0,1 г-мол.) *n*-крезолята алюминия и 42,2 г (0,3 г-мол.) хлористого бензоила, без растворителя. Выход количественный, т. пл. 71° (из спирта).

Фенилацетат. К 30,6 г (0,1 г-мол.) фенолята алюминия в 50 мл сухого бензола за 1,5 часа прикапывали 23,6 г (0,3 г-мол.) хлористого ацетила. Далее — так же, как при получении фенолбензоата; продукт очищали перегонкой. Выход 34,3 г (84%), т. кип. 195—197°, $n_D^{18,8}$ 1,5093.

2. Получение оксикетонов

Оксибензофеноны. 30,6 г (0,1 г-мол.) фенолята алюминия и 42,2 г (0,3 г-мол.) хлористого бензоила нагревали 30 мин. на водяной бане. В охлажденную колбу вносили 33,4 (0,25 г-мол.) свежеевзогнанного хлористого алюминия, нагревали 30 мин. на песчаной бане до 160—170°. При охлаждении прикапывали 200 мл 8%-соляной кислоты, затем нагревали 10 мин. до кипения; охлаждали и оранжевый осадок смеси оксибензофенонов отфильтровывали и высушивали на воздухе; вес 59 г (выход количественный), т. пл. 110—112°. Из него отгоняли *o*-оксибензофенон с перегретым водяным паром, экстрагировали эфиром, сушили и перегоняли. Получено 13 г (22%) *o*-оксибензофенона, т. пл. 39° (из спирта), т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 249—249,5°⁽⁶⁾. После отгонки с водяным паром в колбе остается 41,2 г (69,4%) *n*-оксибензофенона; т. пл. 135° (из спирта) соответствует литературным данным⁽⁷⁾. Если количество хлористого алюминия уменьшить до 20 г (0,15 г-мол.), получается 16,8 г (28,3%) *o*- и 37 г (62,2%) *n*-оксибензофенона.

2-окси-5-метилбензофенон. Получается из *n*-крезолята алюминия совершенно аналогично оксибензофенону. Выход 61 г (96%), после перегонки с перегретым паром 55,5 г (87,3%). Т. пл. 83—84° (из спирта), соответственно литературным данным⁽⁴⁾.

Оксиацетофеноны. В суспензию 30,6 г (0,1 г-мол.) фенолята алюминия в 35 мл бензола вносили 33,4 г (0,25 г-мол.) хлористого алюминия и затем в течение 6 час. прикапывали 23,7 г (0,3 г-мол.) хлористого ацетила. Смесь оставляли на 15 час., затем нагревали 2 часа на водяной бане. По охлаждении при 20—30° гидролизovali, прикапывая 200 мг 8% соляной

кислоты, и затем нагревали до кипения. По охлаждении отделяли бензольный слой и водный слой дважды экстрагировали 15 мл бензола. Соединенные бензольные растворы 15 раз экстрагировали 3% КОН. Щелочной экстракт подкисляли соляной кислотой и отгоняли *o*-оксиацетофенон с паром. Дистиллат извлекали эфиром, сушили $MgSO_4$ и перегоняли, собирая при $74-76^\circ/2$ мм; получено 12 г (29,4% от теоретического), n_D^{14} 1,5612, т. пл. семикарбазона 209° , соответственно литературным данным⁽⁸⁾. Горячий раствор после перегонки с паром фильтровали и охлаждали; кристаллизуется *o*-оксиацетофенон, 20,8 г. Дополнительно из маточного раствора извлекают эфиром 3,1 г, в сумме 23,9 г (58,7%); т. пл. 109° , т. пл. семикарбазона 199° , соответственно литературным данным⁽⁹⁾. Общий выход *o*- и *n*-оксиацетофенонов 88,1%.

2-Окси-5-метилацетофенон. 23,6 г (0,3 г-моля) хлористого ацетила и 34,8 г (0,1 г-моля) *n*-крезолята алюминия нагревают 30 мин. на водяной бане. Вносят 33,4 г (0,25 г-мол.) хлористого алюминия, нагревают 30 мин. при $160-170^\circ$, после чего выделяют как обычно. Выход 40 г (88,9%), после перегонки с паром 35,8 г (79,6%), т. пл. 49° (из лигроина), соответственно литературным данным⁽⁸⁾.

2-Окси-5-метилпропиофенон. Получают из 34,8 г (0,1 г-мол.) *n*-крезолята алюминия, 27,9 г (0,3 г-мол.) хлористого пропионила и 20 г (0,15 г-мол.) хлористого алюминия. Условия те же, что и в предыдущем опыте. Выход 40,4 г (82,1%), т. кип. $94-100^\circ/2$ мм, повторно $115-117^\circ/5$ мм, $n_D^{14,5}$ 1,5480; т. пл. семикарбазона 211° , что соответствует литературным данным⁽⁸⁾.

2-Окси-5-метилбутирофенон. Получают аналогично предыдущему, используя эквивалентное количество (32 г) хлористого бутирила и 29,4 г (0,22 г-мол.) хлористого алюминия. Выход 45 г (84,3%); т. пл. 33° (из метанола); семикарбазон т. пл. 188° , соответственно литературным данным⁽¹⁰⁾.

2-Окси-5-метилбензофенон из три-*n*-крезилбората. 33,2 г (0,1 г-мол.) три-*n*-крезилбората и 42,2 г (0,3 г-мол.) хлористого бензола нагревали 30 мин. на водяной бане, охлаждали, вносили 53,4 г (0,4 г-мол.) хлористого алюминия и выдерживали 1,5 часа при $150-170^\circ$. Далее как при получении из алюмината. Выход 51 г (80%).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
15 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Органические реакции, Сборн. 1, ИЛ, 1948, стр. 455. ² J. H. Gladston, A. Tribe, J. Chem. Soc. (London), 39, 9 (1881). ³ K. W. Rosenmund, D. Schnurr, Lieb. Ann., 460, 56 (1928). ⁴ A. B. Sen, S. S. Parmar, J. Indian Chem. Soc., 31, № 9, 709 (1954). ⁵ J. F. Norris, B. M. Sturgis, J. Am. Chem. Soc., 61, 1413 (1939). ⁶ F. Ullmann, I. Goldberg, Ber., 35, 2811 (1902). ⁷ F. F. Blicke, O. J. Wein-kauff, J. Am. Chem. Soc., 54, 1449 (1932). ⁸ K. Auwers, Lieb. Ann., 408, 245 (1915). ⁹ J. H. Simons, D. I. Randall, S. Archer, J. Am. Chem. Soc., 61, 1795 (1939). ¹⁰ K. Auwers, E. Lämmerhirt, Ber., 53, 437 (1920).

Т. А. КУХАРЕНКО и Т. Е. ВВЕДЕНСКАЯ

ИСЧЕРПЫВАЮЩЕЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ЗЕМЛИСТОГО БУРОГО УГЛЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИМ НАТРИЕМ В ЖИДКОМ АММИАКЕ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 11 XI 1955)

Ранее нами было показано, что гуминовые кислоты твердых топлив реагируют с металлическим натрием в жидком аммиаке ⁽¹⁾. При этом наряду с твердым остатком, сохраняющим свойства гуминовых кислот, образуются низкомолекулярные растворимые в эфире продукты, а также воднорастворимые соединения, разделяемые на фульвокислоты и углеводы. Механизм этой реакции по аналогии с реакцией лигнина ⁽²⁾ представляется главным образом как разрыв простых эфирных связей между основными структурными звеньями в молекулах гуминовых кислот. При однократном расщеплении различных гуминовых кислот было найдено, что количество простых эфирных связей в молекулах гуминовых кислот ископаемых углей уменьшается при переходе от образцов низших стадий углеобразования к образцам высших стадий.

Таблица 1

Ход последовательного расщепления гуминовых кислот металлическим натрием в жидком аммиаке

| №№ расщепл. | Число опытов | Взято в реакцию гумино-вых кислот (орг. массы) в г | Выход твердого остатка | | % расщепле-ния и потери | №№ расщепл. | Число опытов | Взято в реакцию гумино-вых кислот (орг. массы) в г | Выход твердого остатка | | % расщепле-ния и потери |
|-------------|--------------|--|------------------------|-------|-------------------------|-------------|--------------|--|------------------------|-------|-------------------------|
| | | | г | % | | | | | г | % | |
| 1 | 10 | 153,13 | 122,86 | 80,40 | 19,60 | 8 | 2 | 23,63 | 20,56 | 87,00 | 13,00 |
| 2 | 9 | 115,18 | 92,0 | 79,8 | 20,12 | 9 | 1 | 16,33 | 14,49 | 88,73 | 11,27 |
| 3 | 7 | 86,12 | 73,29 | 85,10 | 14,90 | 10 | 1 | 11,73 | 10,25 | 87,38 | 12,62 |
| 4 | 5 | 70,50 | 59,98 | 85,07 | 14,83 | 11 | 1 | 8,57 | 7,19 | 83,89 | 16,11 |
| 5 | 4 | 55,75 | 46,16 | 82,79 | 17,21 | 12 | 1 | 4,83 | 3,96 | 81,99 | 18,01 |
| 6 | 3 | 42,14 | 35,33 | 83,83 | 16,17 | 13 | 1 | 2,89 | 2,18 | 75,44 | 24,56 |
| 7 | 2 | 30,18 | 26,57 | 88,03 | 11,97 | 14 | 1 | 1,22 | 0,82 | — | — |

Тот факт, что эфирные связи представляют собой главным образом основные связи в молекулах гуминовых кислот, а не находятся в периферийной части, доказывается наблюдением за ходом последовательного расщепления одного и того же образца гуминовых кислот. В настоящей работе было проведено многократное расщепление металлическим натрием в указанных условиях гуминовых кислот* землистого бурого угля Бабаевского месторождения. В табл. 1 приведены данные по выходу твердого остатка 14 последовательных расщеплений. Из этих данных следует, что не вошедший в предыдущую реакцию с натрием твердый остаток вновь реагирует с ним при последующих обработках до полного расщепления. Процент расщепления

* Данный образец представляет собой нерастворимую в воде и спирте часть гуминовых кислот, относимую по классификации Одена к гумусовым кислотам.

имеет известные колебания, но тенденции к уменьшению не наблюдается. Образующиеся при последовательных обработках продукты имеют сходный характер.

Полученные при последовательном расщеплении твердые остатки были исследованы. В табл. 2 представлен элементарный состав твердых остатков и содержание в них активных кислых групп. Данные этой таблицы показывают, что твердые остатки последовательного расщепления гуминовых кислот металлическим натрием имеют состав, близкий к составу исходных гуминовых кислот. При этом в колебании элементарного состава не замечается определенной закономерности. Содержание же в остатках фенольных гидроксидов несколько ниже, а содержание карбоксильных групп выше, чем в исходных кислотах.

Сходство состава исходных гуминовых кислот и твердых остатков расщепления подтверждается также величиной оптической плотности 0,02% щелочных растворов тех и других. Как видно из рис. 1, оптическая плотность исходных гуминовых кислот и твердых остатков последовательного расщепления для различных длин волн света практически ложится на одну кривую.

То же следует из рис. 2, где представлена вязкость при температуре 20° различной концентрации щелочных растворов твердых остатков от расщепления гуминовых кислот. Вязкость одинакова для всех препаратов при низких концентрациях и несколько понижается с повышением концентрации у остатков расщеплений, следующих после первого.

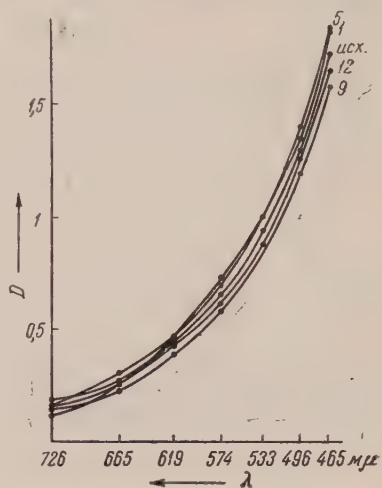


Рис. 1. Оптическая плотность щелочных растворов твердых остатков последовательного расщепления гуминовых кислот металлическим натрием

Таблица 2

Состав твердых остатков последовательного расщепления гуминовых кислот металлическим натрием

| Образец (№№ расщеплений) | Элемент. сост. в % | | Содерж. активн. кислых групп в мг-экв/г | | | Свойства щелочн. раствора 0,02 % | |
|-----------------------------|--------------------|------|---|---------------|----------------------------------|--|--|
| | С | Н | суммарное | карбоксильные | фенолн. гидроксиды (по разности) | оптич. плотн. фиолетовой части спектра | порог коагуляции в м-экв. BaCl ₂ на 1 л |
| Исходн. гуминовые кислоты | 63,97 | 4,56 | 6,98 | 1,81 | 5,17 | 1,75 | 20 |
| 1 | 62,82 | 4,71 | 7,25 | 2,59 | 4,66 | 1,85 | 20 |
| 2 | 61,71 | 5,26 | 7,46 | 3,13 | 4,33 | 1,82 | 20 |
| 3 | 59,94 | 4,88 | 7,78 | 3,82 | 3,96 | 2,00 | 20 |
| 4 | 59,72 | 5,35 | 7,36 | 2,95 | 4,41 | 1,67 | 18 |
| 5 | 59,65 | 5,45 | 7,12 | 2,84 | 4,28 | 1,86 | — |
| 6 | 61,53 | 5,03 | 6,76 | 2,52 | 4,24 | 1,77 | 20 |
| 7 | 61,22 | 5,06 | 5,43 | 2,54 | 2,89 | 1,67 | 17 |
| 8 | 63,57 | 5,08 | 5,76 | 2,80 | 2,96 | 1,75 | 20 |
| 9 | 64,58 | 5,09 | 5,34 | 3,18 | 2,16 | 1,69 | 18 |
| 10 | 65,50 | 5,12 | 5,44 | 2,38 | 3,06 | 1,82 | 20 |
| 11 | 64,95 | 5,58 | 5,27 | 2,57 | 2,70 | 1,47 | — |
| 12 | 63,91 | 4,91 | 5,55 | 3,27 | 2,28 | 1,67 | — |
| 13 | 63,70 | 4,92 | 6,48 | 2,87 | 3,61 | — | — |
| 14 | 62,40 | 5,06 | 6,24 | 2,90 | 3,34 | — | — |

Устойчивость к коагулирующему действию хлористого бария, которая характеризует степень дисперсности гуминовых кислот, также практически одинакова. Об этом можно судить по данным табл. 2, где представлены про-

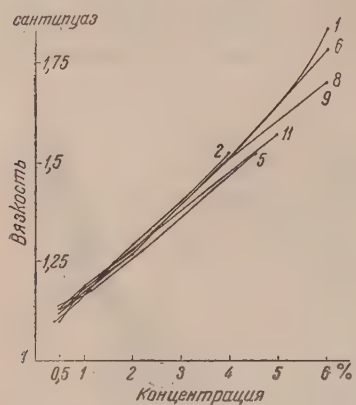


Рис. 2. Вязкость щелочных растворов твердых остатков последовательного расщепления гуминовых кислот в зависимости от концентрации

роги коагуляции хлористым барием исходных гуминовых кислот и твердых остатков расщепления. Рентгеноструктурный анализ также указывает на сходство исходных гуминовых кислот и твердых остатков расщепления: полученные дебаграммы тех и других подобны (Л. Л. Разумова).

Таким образом, все приведенные данные показывают сходство состава и свойств исходных гуминовых кислот и остатков от их последовательного расщепления металлическим натрием в жидком аммиаке вплоть до полного распада, а также постоянство процента расщепления. Приведенные данные подтверждают сделанное ранее представление о механизме этого процесса как о реакции, протекающей главным образом за счет разрыва простых эфирных связей, которые являются основным типом связи структурных звеньев в молекуле. Реакция протекает как типичная гетерогенная реакция, характерная для высокомолекулярных органических соединений с неравноценным участием в ней отдельных молекул.

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР

Поступило
10 XI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. А. Кухаренко, Т. Е. Введенская, В. А. Бельгова, ДАН, 68, 601 (1952).
- ² Н. И. Шорыгина, Т. Я. Кефели, А. Ф. Семечкина, Журн. гидролиз. пром., 2, 1 (1948).

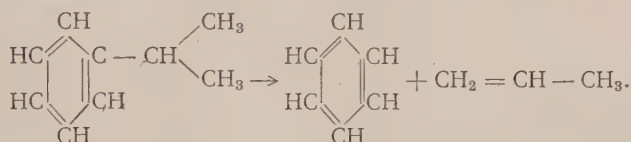
Г. М. ПАНЧЕНКОВ, З. В. ГРЯЗНОВА и В. М. ЕМЕЛЬЯНОВА

ИЗУЧЕНИЕ КРЕКИНГА КУМОЛА НА ДЕЙТЕРИРОВАННОМ АЛЮМОСИЛИКАТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 3 I 1956)

Большинство исследователей, работающих над изучением алюмосиликатных катализаторов, связывает активность этих катализаторов с наличием в них ионов водорода. Поэтому представлялось целесообразным заменить ион водорода катализатора на дейтерий и изучить его поведение в процессе реакции. Для этой цели необходимо было использовать хорошо изученные реакции. В качестве такой реакции нами была избрана реакция крекинга кумола (1-4).

Основную реакцию крекинга можно изобразить таким образом:



Кинетика этой реакции, как это было показано в работах (1, 2, 5-7), описывается уравнением

$$k = n_0 \frac{B}{bl} \{ -\ln(1-x) - x \};$$

здесь $k = k'S_0$, где k' — истинная константа скорости реакции; S_0 — площадь катализатора на единицу длины слоя; n_0 — число грамммолекул исходного вещества, поступающего в единицу времени в реакционную зону; b — адсорбционный коэффициент исходного вещества; $B = \sum(v_i b_i)$ — сумма произведений из адсорбционных коэффициентов на стехиометрические коэффициенты для продуктов распада, тормозящих процесс; l — длина слоя катализатора; x — количество прореагировавшего вещества в относительных единицах.

Обмен водородов кумола и продуктов его крекинга, бензола и пропилена как в отдельности, так и равномолекулярной смеси бензола и пропилена нами изучался в зависимости от скорости подачи веществ и от температуры реакции.

В работе использовались три катализатора: чистая окись алюминия, силикагель и алюмосиликатный катализатор состава 32,75% Al_2O_3 и 67,25% SiO_2 , приготовленный из тех же гелей, из которых готовились Al_2O_3 и силикагель. Алюмосиликатный катализатор готовился смешением гидрогелей кремневой кислоты и гидроокиси алюминия по методике, разработанной Г. М. Панченковым и К. В. Топчиевой (8). Катализатор содержал 190 м-экв. D на 100 г катализатора, что было близко к максимальному содержанию дейтерия, получающемуся при обмене водородов катализатора на дейтерий тяжелой воды в условиях наших опытов. Кумол для проведения реакций был получен из технического кумола, который очищался кипячением в течение 3 час. над металлическим натрием и затем отгонялся из колбы

Фаворского. Выделялась фракция, кипящая в пределах 149,5—150,5°, с показателем преломления n_D^{20} 1,4919 (по литературным данным n_D^{20} 1,4920⁽⁹⁾). Для дальнейшей очистки кумол был перегнан на колонке в 33 теоретические тарелки, однако показатель преломления при этом не изменился.

Реакция каталитического крекинга кумола проводилась проточным методом в кварцевом приборе. Прибор состоял из каталитической трубки с обмоткой из нихромовой проволоки, помещенной для уменьшения теплопотерь в кварцевую трубку большого диаметра. Температура в реакторе измерялась при помощи хромель-алюмелевой термопары, помещенной в «карман», который был расположен вдоль оси реактора. Температура печи регулировалась автотрансформатором. Колебания температуры печи по длине слоя катализатора не превышали 1°. Кумол подавался в каталитическую печь автоматически при помощи синхронного моторчика и медицинского шприца.

Алюмосиликатный катализатор в количестве 11 г (25 мл) смешивался с кварцевой насадкой для уменьшения сопротивления слоя катализатора и загружался в реактор. После реакции катализатор регенерировался продуванием через него сухого воздуха при температуре 500—550°. Продукты реакции конденсировались в холодильники и собирались в колбе Фаворского, соединенной с реактором посредством шлифов. Газообразные продукты реакций из колбы Фаворского попадали в другой холодильник и собирались в эвдиометре. По окончании реакции колба Фаворского вместе со вторым холодильником отсоединялись от прибора. Колба закрывалась пришлифованным колпачком, имеющим крючок для подвески термометра,

Таблица 1

Крекинг кумола и обмен кумола и продуктов его распада в этом процессе при 450°

| Объемная скорость* | Превращения кумола в результате крекинга, в % | Утяжеленность воды, получ. в результате сжигания, в % | | |
|--------------------|---|---|----------------|---------|
| | | непрореагировавшего кумола | образовавшихся | |
| | | | пропилена | бензола |
| 0,132 | 62 | 1779 | 1254 | 1376 |
| 0,192 | 63 | 638 | 855 | 917 |
| 0,216 | 66 | 584 | 671 | 624 |
| 0,264 | 65 | 5 | 10 | 33 |

* Во всех таблицах объемная скорость = $\frac{\text{объем вещества}}{\text{объем катализатора} \cdot \text{час}}$

Утяжеленность воды вычислялась по формуле $\Delta d = \alpha \Delta t$ в единицах %, где Δt — разность температур флотационного равновесия поплавок в утяжеленной и стандартной воде, α — изменение плотности воды на 1°. Между 20 и 30° $\alpha = 257 + 9,6(t - 25)$. Стандартная вода готовилась обычным способом. Вся использовавшаяся в работе посуда была изготовлена из кварца.

Из-за малых количеств анализируемых вод последние приходилось разбавлять. Так как взвешивание производилось на аналитических весах, дающих точность $\pm 0,0001$ г, точность анализа была от 1 до 5%. Результаты опытов представлены в табл. 1, 2, 3.

Независимость процента превращения кумола в результате реакций от объемной скорости (табл. 1) указывает, что во всех случаях достигнуто

и жидкая фракция разгонялась, причем собирались фракции, кипящие в пределах 75—85° и 148—152°. Все части прибора соединялись друг с другом посредством шлифов.

Анализ образовавшихся в процессе реакции газов производился в приборе ВТИ. Сжигание продуктов реакции (бензола, кумола и пропилена) проводилось над окисью меди в кварцевом приборе. Вода для анализа очищалась пропусканием над окисью меди при температуре 700°, а затем в кварцевом приборе для очистки малых количеств воды⁽¹⁰⁾. Анализ воды на утяжеленность производился денсиметрическим методом⁽¹¹⁾.

постоянное химического равновесия. Термодинамический расчет это полностью подтверждает. Действительно, равновесные проценты превращения кумола очень близки к полученным нами. Небольшие колебания в процентах превращения кумола при разных скоростях объясняются ошибками опытов и способностью катализатора «разрабатываться» в процессе работы. Чтобы выйти из равновесной области, необходимо увеличить скорость подачи кумола. Однако, как видно из табл. 1, этого сделать нельзя, так как при увеличении скорости выше 0,264 реакция обмена водородов полностью прекращается.

Таблица 2

Крекинг кумола и обмен водородов веществ и катализатора в этом процессе при различных температурах

| Т-ра в °С | Объемная скорость | % превра- щения кумола в результате крекинга | Утяжеленность воды в γ , получ. в результате сжигания | | |
|--------------|----------------------|---|---|-----------|---------|
| | | | кумола | пропилена | бензола |
| 500 | 0,264 | 66 | — | 740 | 667 |
| 500 | 0,192 | 70 | — | 1026 | 1050 |
| 450 | 0,192 | 63 | 638 | 855 | 917 |
| 400 | 0,192 | 30 | 720 | 1030 | 915 |
| 350 | 0,192 | 24 | 775 | 977 | 990 |

Из табл. 2 вытекает, что скорость реакции обмена водородов катализатора и углеводородов в процессе крекинга в пределах от 500 до 350° очень мало зависит от температуры.

Результаты, полученные при исследовании обмена водородов бензола, пропилена, их равномолекулярных смесей с дейтерием катализатора, приведены в табл. 3. Бензол и пропилен подавались на катализатор со скоростями, близкими к тем, с которыми они проходили катализатор в процессе крекинга кумола.

Таблица 3

Обмен водородов продуктов крекинга кумола на дейтерий катализатора при 450°

| Вещество | Объемная скорость | мл час | Утяжеленность воды в γ , получ. в резуль- тате сжигания ве- щества | |
|--|----------------------|-----------|--|---|
| | | | пропуш. над дейтерир. ка- тализатором | получ. в ре- зультате кре- кинга кумола над дейтерир. катализатором |
| Бензол | 0,132 | — | 1355 | 1343 |
| Пропилен | — | 600 | 2183 | 1780 |
| Равномолекулярная смесь: бензол и пропилен | 0,132 | — | 11 | 33 |
| | — | 780 | 18 | 10 |
| Равномолекулярная смесь: бензол и пропилен | 0,086 | — | 580 | 917 |
| | — | 480 | 620 | 855 |

Из табл. 3 видна близость количества обмененных водородов продуктов реакции в процессе крекинга кумола на дейтерированном катализаторе и при пропускании чистых бензола и пропилена через дейтерированный катализатор.

Рассматривая результаты, полученные при изучении реакции крекинга кумола на дейтерированном катализаторе, можно прийти к выводу, что реакция обмена водорода на дейтерий в кумоле и в продуктах его крекинга является самостоятельной реакцией, происходящей независимо от реакции крекинга кумола. Самостоятельность реакции обмена водорода подтверждается тем, что при изменениях в скоростях подачи кумола приблизительно в 2 раза $\left(\text{от } 0,130 \text{ до } 0,264 \frac{\text{объем вещества}}{\text{объем катализатора} \cdot \text{час}} \right)$ реакция обмена практически затухает, процент же превращения кумола в результате реакции крекинга, как это видно из табл. 1, остается постоянным.

На дейтерированной окиси алюминия с содержанием $145 \frac{\text{м-экв D}}{100 \text{ г } \text{Al}_2\text{O}_3}$ при подаче кумола с объемной скоростью 0,13 при 450° реакция крекинга не шла, но обмен шел. Утяжеленность воды, полученная после сжигания кумола, пропущенного в указанных условиях над дейтерированной окисью алюминия, соответствовала 500 γ. После пропускания кумола активность окиси алюминия была проверена по реакции дегидратации этилового спирта, которая показала высокую активность окиси алюминия.

На дейтерированном силикагеле при температуре 450° и объемной скорости 0,13 ни крекинга кумола, ни обмена водорода кумола на дейтерий катализатора не наблюдалось.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
29 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. В. Топчиева, Г. М. Панченков, Вестн. МГУ, № 11, 133 (1948).
- ² К. В. Топчиева, Г. М. Панченков, ДАН, 74, 1109 (1950). ³ C. L. Thomas, J. Am. Chem. Soc., 10, 1694 (1944). ⁴ T. E. Corrigan, Chem. Eng. Progress, 49, 603 (1953). ⁵ Г. М. Панченков, Ученые зап. МГУ, в. 174, 53 (1955). ⁶ Г. М. Панченков, В сборн. докладов Гетерогенный катализ в химической промышленности, М., 1955, стр. 291. ⁷ G. M. Pantchenkov, Journ. de Chim. Phys., 51, 740 (1954). ⁸ Г. М. Панченков, К. В. Топчиева, Вестн. МГУ, № 2, 39 (1946).
- ⁹ K. v. Auwers, H. Kolligs, Ber., 55, 26 (1922). ¹⁰ D. Rittenberg, K. Shoenheimer, J. Biol. Chem., 111, 169 (1935). ¹¹ А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 44—46, 47.

К. Т. ПОРОШИН, Т. Д. КОЗАРЕНКО и Ю. И. ХУРГИН

О ВЗАИМОПРЕВРАЩЕНИЯХ ДИПЕПТИДОВ И ИХ АНГИДРИДОВ

(Представлено академиком В. А. Каргиным 28 XII 1955)

Наличие циклических форм как в продуктах гидролиза белков, так и в продуктах поликонденсации эфиров α -аминокислот, а иногда и при полимеризации ангидридов N-карбокси- α -аминокислот, придает важное значение изучению взаимных превращений пептидов, в первую очередь дипептидов, дикетопиперазинов. В литературе имеется ряд указаний на относительную легкость гидролиза дикетопиперазинов (¹). Фишер показал, что в сильно щелочной среде легко происходит гидролиз одной из пептидных связей дикетопиперазинов с образованием после присоединения воды соответствующих дипептидов. С другой стороны, Н. Д. Зелинский и Н. И. Гаврилов (²) при исследовании состава продуктов автоклавного гидролиза белков разавленными кислотами обнаружили возможность ангидридизации ряда дипептидов. Бригль, Абдергальден, Комми и Людке (³) также нашли дикетопиперазины после нагревания глицилглицина, DL-лейцилглицина и других дипептидов в кислой среде. Аналогичные превращения в более мягких условиях испытывают некоторые производные дипептидов. Сравнительно легко превращаются в дикетопиперазины эфиры дипептидов (⁴). В ходе поликонденсации эфиров α -аминокислот также наблюдается эта реакция, что придает ей особое значение. Хуан и Ниман (⁵) обнаружили также образование дикетопиперазинов при легком нагревании в водной среде гли в метаноле первичных амидов некоторых дипептидов.

До сих пор не было обращено внимание на возможность взаимных превращений дипептидов и их ангидридов в щелочной и нейтральной среде. Занимаясь изучением реакции поликонденсации эфиров α -аминокислот, мы обнаружили также отсутствие количественных данных о поведении дипептидов и дикетопиперазинов в щелочной среде. Между тем, эти превращения представляют особый интерес, так как эфиры α -аминокислот являются веществами основного характера. Следует иметь также в виду, что в щелочной среде реакции взаимных превращений наблюдаются в чистом виде, так как эти реакции не сопровождаются гидролизом дипептидов до аминокислот, который наблюдается в кислой среде.

В связи с этим в первую очередь была изучена устойчивость дикетопиперазинов в щелочной среде в зависимости от концентрации водородных ионов. Кроме того, были исследованы кинетика щелочного гидролиза дикетопиперазинов и поведение дипептида в щелочной и нейтральной среде. Все опыты производились при температуре 40°, т. е. при тех условиях, при которых нами проводилась реакция поликонденсации (⁶).

Определение количества линейных и циклических форм, как и ранее (⁷), производилось по содержанию аминного азота, а также так называемым «медным» методом, т. е. путем определения количества меди, связываемой дипептидами в виде биуретового комплекса. В случае, если исследовались образцы с концентрацией щелочи, недостаточной для полного образования комплекса (⁸), добавлялось необходимое количество концентрированного раствора щелочи, и титрование производилось при пониженной температуре.

За время титрования (около 1 мин.) заметного гидролиза дикетопиперазинов не происходило.

DL - Аланилаланиновый ангидрид. Для приготовления аланилаланинового ангидрида были использованы продукты поликонденсации этилового эфира DL-аланина, поскольку известно, что в этих продуктах содержится значительное количество дикетопиперазина (^{6,7}). Ангидрид был получен по Френкелю и Качальскому (⁹) возгонкой ($140^{\circ}/10^{-3}$ мм).

В 0,1 *n* NaOH при температуре 40° гидролиз дикетопиперазина практически полностью заканчивается примерно за 1,5 часа. Ход гидролиза дикетопиперазина показан на рис. 1, 1. Точками на графике обозначены результаты нескольких измерений «медным» методом количества дипептидов, образовавшихся в ходе щелочного гидролиза дикетопиперазина.

Рис. 1. Ход щелочного гидролиза ангидридов. 1 — *dl*-аланина, 2 — глицина. *N* — глубина гидролиза в 0,1 *n* NaOH 40°

Временной ход гидролиза дикетопиперазина показывает, что порядок этой реакции равен единице. Константа скорости реакции гидролиза аланинового дикетопиперазина в щелочной среде равна $K = 2,56 \cdot 10^{-4}$ сек⁻¹, на основании чего была рассчитана теоретическая кривая 1 на рис. 1. Скорость реакции не меняется при снижении pH, хотя не наблюдается полного гидролиза дикетопиперазина. В связи с этим была измерена глубина гидролиза дикетопиперазина в зависимости от pH.

На рис. 2 нанесены экспериментально полученные значения глубины гидролиза при разных pH. Эти результаты соответствуют количеству дикетопиперазинов, измеренных «медным» методом, а также по увеличению аминного азота, через 2 часа после начала реакции, т. е. после того как она практически закончилась. Для измерений были использованы точно титрованные растворы NaOH и боратные буферные растворы. Зависимость глубины гидролиза от pH достаточно точно следует закону действующих масс для реакции.

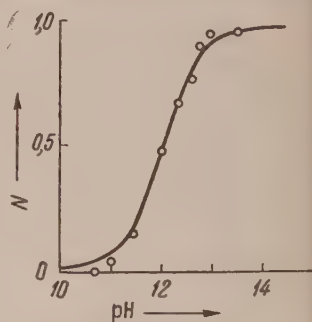
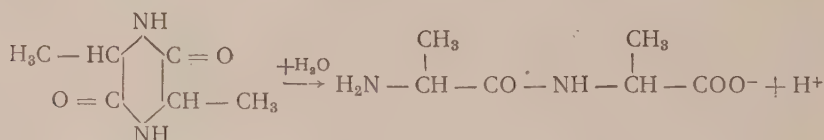


Рис. 2. Зависимость глубины гидролиза аланилаланинового ангидрида от pH. *N* — глубина гидролиза



с константой гидролиза $K_0 = \frac{[\text{H}^+][\text{дипептид}]}{[\text{дикетопиперазин}]}$, которая для аланинового ангидрида равна pK_0 12,0.

Глицилглициновый ангидрид. Глицилглициновый ангидрид был получен по Фишеру (¹⁰). Гидролиз глицинового дикетопиперазина в щелочной среде при температуре 40° заканчивается в течение первого часа реакции (рис. 1, 2). Как и в случае аланинового ангидрида, гидролиз дикетопиперазина является реакцией первого порядка. Константа

корости этой реакции равна $9,63 \cdot 10^{-4}$ сек. $^{-1}$ На рис. 3,1 приведены результаты опытов по изучению зависимости глубины гидролиза дикетопиперазина от pH (при 40°). Полученные экспериментальные значения глубины гидролиза хорошо ложатся на теоретическую кривую, рассчитанную на основании закона действующих масс с константой гидролиза pK_0 10,8.

Далее была исследована возможность обратного образования дикетопиперазинов в растворе глицилглицина при разных pH. Первые опыты показали, что даже в щелочной среде в растворе глицилглицина происходит связывание аминного азота и уменьшение количества связанной меди по «медному методу». Опыты производились при 40° в растворах NaOH в боратных и фосфатных буферных растворах в пределах изменения pH от 7,0 до 13,0. Связывание аминного азота обусловлено образованием дикетопиперазинов, а не появлением более длинных пептидов, что было установлено методом дифференцированной спектрофотометрии (8). Дополнительные доказательства образования ангидридов получены путем идентификации продуктов реакции методом электрофореза на бумаге.

Исследование кинетики ангидридации глицилглицина показало, что эта реакция не ниже второго порядка. Однако при этом ход реакции несколько необычен, так как имеется индукционный период порядка 30 мин. Количество полученных ангидридов значительно ниже количества негидролизованного дикетопиперазина при тех же величинах pH. При pH ниже 10 когда дикетопиперазин не гидролизует, глицилглицин в растворе при кипячении более 1,5 часа (окончание реакции) при 40° ангидридуется только на ~25%. Такая же глубина ангидридации наблюдается даже в воде и в буферных растворах pH 7. Зависимость глубины ангидридации от pH (рис. 3, 2) подчиняется закону действующих масс. Таким образом, наблюдается взаимное превращение дипептида и дикетопиперазина в щелочной среде, которое, однако, только частично обратимо.

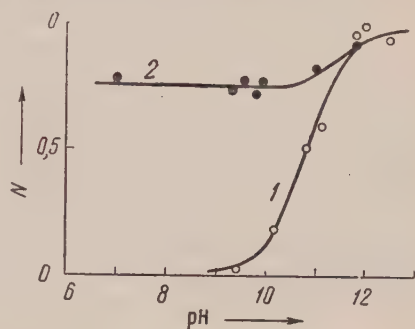


Рис. 3. Глубина гидролиза глицилглицинового ангидрида (1) и уменьшение количества глицилглицина (2) в зависимости от pH

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
19 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

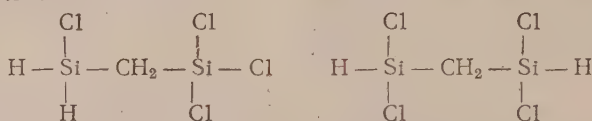
- ¹ E. Fischer, Ber., 38, 607 (1905); P. A. Levene, A. Rothen, R. E. Steiger, M. Osaki, J. Biol. Chem., 86, № 2, 723 (1930). ² Н. Д. Зелинский, И. И. Гаврилов, Biochem. Z., 182, № 1, 18 (1927). ³ M. Ludke, Zs. physiol. Chem., 141, 100 (1924); E. Abderhalden, E. Komm, Zs. physiol. Chem., 134, 21 (1924); P. Brigl, Ber., 56, № 8, 1887 (1923). ⁴ E. Fischer, Ber., 34, 2873 (1901). ⁵ H. T. Huang, C. Nie man, J. Am. Chem. Soc., 72, № 2, 921 (1950). ⁶ В. В. Коршак, К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, № 4, 663 (1954). ⁷ К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко, Ю. И. Хурин, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 773 (1955). ⁸ К. Т. Порошин, Сборн. Исследования в области высокомолекулярных соединений, 1949, стр. 193. ⁹ M. Frankel, E. Katchalsky, J. Am. Chem. Soc., 64, № 10, 2268 (1942). ¹⁰ E. Fischer, Ber., 34, 2870 (1901).

Академик А. В. ТОПЧИЕВ, Н. С. НАМЕТКИН и Л. С. ПОВАРОВ

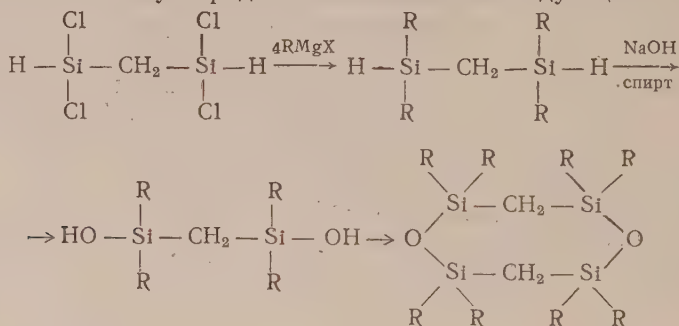
СИНТЕЗ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА БИС(ТЕТРАЛКИЛДИСИЛАНМЕТАН)ЦИКЛОДИОКСИДА

В предыдущих сообщениях (¹⁻³) нами был описан синтез линейных соединений с силоксаноглеродными звеньями на основе одного из продуктов реакции хлористого метилена с кремнием-пентахлордисиланметана.

Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев и О. П. Соловова (⁴) показали, что в результате реакции хлористого метилена с кремнием образуется также и тетрахлордисиланметан, для которого можно было предположить две изомерные формулы:



В настоящей работе было доказано симметричное строение тетрахлордисиланметана путем получения из него описанных в литературе тетраметилдиоксидисиланметана и бис(тетраметилдисиланметан)циклодиоксида (^{5,6}), а также показана возможность получения на его основе циклических соединений с силоксаноглеродными звеньями по следующей общей схеме:



Экспериментальная часть

Получение тетраметилдисиланметана. К метилмагниййодиду, приготовленному из 400 г (2,8 моля) иодистого метила и 68 г (2,8 моля) магния в 500 мл эфира, прибавлялось при перемешивании 70 г (0,33 моля) тетрахлордисиланметана, растворенного в 150 мл эфира. По окончании прибавления реакционная масса нагревалась до кипения в течение 4 час., затем охлаждалась до комнатной температуры и разлагалась 10% соляной кислотой. Эфирный слой промывался, сушился и разгонялся на колонке. Получено 36 г (выход 82,5%) вещества с т. кип. 103° при 752 мм, соответствующего тетраметилдисиланметану.

Найдено %: С 45,46; 45,38; Н 12,18; 12,21
C₅H₁₆Si₂. Вычислено %: С 45,39; Н 12,19

Получение тетраметилдиэтоксидисиланметана
К предварительно приготовленному раствору алкоголята натрия из

3 г натрия и 50 мл абсолютного этилового спирта добавлялось 10 г тетраметилдисилянметана. Немедленно началась реакция образования тетраметилдиэтоксидисилянметана, сопровождающаяся выделением водорода. По прекращении выделения водорода, смесь нагревалась 15 мин. до кипения, затем охлаждалась до комнатной температуры и через реакционную массу пропускался сухой углекислый газ до полного прекращения образования осадка. Выпавший осадок натрийэтилкарбоната отделялся на центрифуге, спиртовый раствор разгонялся. Получено 8,5 г вещества (выход 51,2%) с т. кип. 82—83° при 21 мм, соответствующего тетраметилдиэтоксидисилянметану.

Найдено %: С 49,34; 49,30; Н 10,99; 10,89
 $C_8H_{24}O_2Si_2$. Вычислено %: С 49,04; Н 10,98

Получение бис(тетраметилдисилянметан)циклодиоксида. К 100 мл 5% раствора едкого натра в метиловом спирте прибавлялось 16 г тетраметилдисилянметана. Немедленно наблюдалось энергичное выделение водорода. После прекращения выделения водорода смесь нагревалась в течение 15 мин. до кипения, затем охлаждалась до 0° и разбавлялась 150 мл воды. Выделившиеся кристаллы отсасывались на соронке и промывались водой. После высушивания было получено 12,5 г вещества, имевшего после перекристаллизации из петролейного эфира т. пл. 0°, т. кип. 208—209° при 760 мм и соответствующего бис(тетраметилдисилянметан)циклодиоксиду.

Найдено %: С 41,66; 41,08; Н 9,70; 9,60
 $C_{10}H_{28}O_2Si_4$. Вычислено %: С 41,05; Н 9,65

Мол. вес найдено 296; 288; для $C_{10}H_{28}O_2Si_4$ вычислено 292.

Получение тетраметилдиоксидисилянметана. Тетраметилдиэтоксидисилянметан в количестве 8,5 г был прилит к 40 мл дистиллированной воды в тщательно отмытой от следов кислоты и щелочи кварцевой колбе. При стоянии смеси в течение 5 дней наблюдалось образование кристаллов. После этого кремнеорганические продукты экстрагировались при нагревании 100 мл петролейного эфира. Эфирный слой быстро отделялся и охлаждался снегом. Выпавшие кристаллы отфильтровывались, промывались холодным петролейным эфиром и высушивались в вакуумном эксикаторе. Получено 4,5 г кристаллического вещества (выход 71%) с т. пл. 86—87°, соответствующего тетраметилдиоксидисилянметану.

Найдено %: С 36,39; 36,50; Н 9,94; 9,93
 $C_8H_{16}O_2Si_2$. Вычислено %: С 36,55; Н 9,82

Получение тетраэтилдисилянметана. К этилмагнийбромиду, приготовленному из 174,4 г (1,6 моля) бромистого этила и 39 г (1,6 моля) магния в 400 мл эфира, прибавлялось 40 г (0,18 моля) тетраэтилхлордисилянметана, растворенного в 100 мл эфира. Реакционная масса нагревалась до кипения 6 час. и разлагалась 10% соляной кислотой. Эфирный слой промывался, сушился и разгонялся на колонке. Получено 26 г вещества (выход 75,6%) с т. кип. 55°, при 3 мм, соответствующего тетраэтилдисилянметану.

Найдено %: С 57,55; 57,40; Н 12,84; 12,71
 $C_8H_{24}Si_2$. Вычислено %: С 57,37; Н 12,84

Получение тетраэтилдиоксидисилянметана. К 120 мл 10% спиртового раствора едкого натра добавлялось 26,5 г тетраэтилдисилянметана. Смесь нагревалась до кипения в течение 4 час. После прекращения выделения водорода реакционная смесь охлаждалась до комнатной температуры, разбавлялась 100 мл петролейного эфира и затем 200 мл воды. Эфирный слой отделялся, отмывался от спирта, фильтровался и разгонялся. Получено 26 г вещества (выход 84%) с т. кип. 126—128° при

Таблица 1

| Формулы соединений | Т. кип. в °С | Давл. в мм рт. ст. | Т. пл. в °С | d_4^{20} | n_D^{20} | MR_D | |
|--|-----------------|--------------------------|----------------|------------|------------|--------|--------|
| | | | | | | найд. | выч. |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{H} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | 103 | 752 | — | 0,7373 | 1,4140 | 44,86 | 45,06 |
| $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{H}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{H} \\ \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ | 55—56 | 3 | — | 0,7978 | 1,4473 | 63,13 | 63,10 |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | 83—83 | 21 | — | 0,8603 | 0,4162 | 64,32 | 64,58 |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{HO}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{OH}^* \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | — | — | 86—87 | — | — | — | — |
| $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{HO}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ | 126—128 | 5 | 17—18 | 0,9536 | 1,4639 | 63,76 | 63,66 |
| $\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{C}_4\text{H}_9 \\ \quad \\ \text{H}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$ | 158—159 | 4 | — | 0,8635 | 1,4623 | 100,85 | 100,90 |
| $\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{C}_4\text{H}_9 \\ \quad \\ \text{HO}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$ | 185—187 | 5 | — | 0,9023 | 1,4624 | 101,41 | 101,18 |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \quad ** \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | 208—209 | 760 | 30 | 0,9048 | 1,4345 | 84,30 | 84,32 |
| $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ | 154—155 | 3 | — | 0,9361 | 1,4683 | 120,23 | 120,40 |
| $\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{C}_4\text{H}_9 \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$ | 214—216 | 1 | — | 0,8907 | 1,4649 | 195,24 | 195,44 |

* Литературные данные: т. пл. 84—86°(5).

** Литературные данные: т. кип. 113—215°, т. пл. 30°; d_4^{20} 0,9039; n_D 1,4341.

мм и т. пл. 17—18°, соответствующего тетраэтилдидисиланметану.

Найдено %: С 49,16; 49,28; Н 10,97; 10,89
 $C_9H_{24}O_2Si_2$. Вычислено %: С 49,04; Н 10,98

Получение бис(тетраэтилдидисиланметан)циклоксида. 22 г тетраэтилдидисиланметана кипятились с 50 мл 10% бромистоводородной кислоты в течение 6 час., после чего смесь охлаждалась до комнатной температуры и кремнеорганические продукты экстрагировались эфиром. Эфирная вытяжка нейтрализовалась, промывалась водой, сушилась и разгонялась. Была получена фракция 162—164° при 4 мм, которой при вторичной разгонке над металлическим натрием было получено 15 г вещества (выход 74%) с т. кип. 154—155° при 3 мм, соответствующего бис(тетраэтилдидисиланметан)циклодиоксиду.

Найдено %: С 53,55; 53,44; Н 10,94; 10,81
 $C_{18}H_{44}O_2Si_4$. Вычислено %: С 53,42; Н 10,96

Мол. вес найдено 402; 398; для $C_{18}H_{44}O_2Si_4$ вычислено 404,6.
Получение тетрабутилоксидисиланметана. Смесь из 274 г (2 моля) бромистого бутила, 75 г (0,3 моля) пентахлордидисиланметана и 300 мл эфира добавлялась при перемешивании к 48,6 г магния и 400 мл эфира. Реакционная масса нагревалась до кипения с перемешиванием в течение 16 час. и затем разлагалась 10% соляной кислотой. Эфирный слой обрабатывался 10% раствором карбоната натрия, промывался, сушился и разгонялся. Была выделена фракция до 190° при 8 мм, которая затем разгонялась на колонке. Получено 34 г (выход 35,8%) с т. кип. 158—159° при 1 мм, соответствующего тетрабутилоксидисиланметану.

Найдено %: С 64,68; 64,74; Н 12,89; 13,03
 $C_{17}H_{40}OSi_2$. Вычислено %: С 64,49; Н 12,74

Получение тетрабутилдидисиланметана. 75 мл 10% спиртового раствора едкого натра добавлялось 23 г тетрабутилоксидисиланметана. Смесь нагревалась до кипения в течение 6 час. После прекращения выделения водорода реакционная масса охлаждалась до комнатной температуры, прибавлялось 100 мл петролейного эфира и затем 100 мл воды. Эфирный слой промывался водой до нейтральной реакции, сушился и разгонялся. Во время перегонки часть продукта подвергалась конденсации. Было выделено 8 г вещества (выход 32,9%) с т. кип. 185—189° при 5 мм, соответствующего тетрабутилдидисиланметану.

Найдено %: С 61,80; 61,74; Н 12,28; 12,19
 $C_{17}H_{40}O_2Si_2$. Вычислено %: С 61,39; Н 12,12

Получение бис(тетрабутилдидисиланметан)циклоксида. 20 г тетрабутилдидисиланметана были подвергнуты кипячению с 50 мл 40% бромистоводородной кислоты в течение 10 час., после чего смесь охлаждалась до комнатной температуры, продукт экстрагировался эфиром, нейтрализовался содой, промывался, сушился и разгонялся. Получено после второй разгонки над металлическим натрием 12 г вещества (выход 63,5%) с т. кип. 214—216° при 1 мм, соответствующего бис(тетрабутилдидисиланметан)циклодиоксиду.

Найдено %: С 64,93; 64,93; Н 12,15; 12,17
 $C_{34}H_{76}O_2Si_4$. Вычислено %: С 64,90; Н 12,18

Мол. вес. найдено 618; 621; для $C_{34}H_{76}O_2Si_4$ вычислено 629.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
8 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, Л. С. Поваров, ДАН, 97, № 1, 99 (1954).
Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, Л. С. Поваров, ДАН, 99, № 3, 403 (1954).
Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, Л. С. Поваров, ДАН, 103, № 3 (1955).
Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, О. П. Соловова, ДАН, 93, № 2 (1953).
B. A. Bluestein, J. Am. Chem. Soc., 70, № 9, 3068 (1948).
R. O. Sauer, пат. 2582799; Chem. Abstr., 1953, 3, 1182.

С. В. ЦУКЕРМАН и В. Ф. ЛЮБОМУДРОВ
СИНТЕЗ γ -ОКСИАЛКИЛАМИНОНИТРИЛОВ

(Представлено академиком И. Н. Назаровым 3 V 1956)

Оксиалкиламиноокислоты представляют интерес не только с теоретической точки зрения как соединения, содержащие одновременно три различные функциональные группы, но и как потенциально физиологически активные вещества.

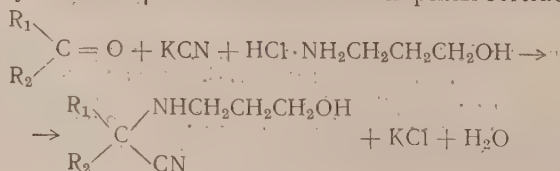
А. И. Киприанов с сотр. в ряде работ, опубликованных в 1925—1932 гг.⁽¹⁾, описали доступные методы синтеза и свойства представителей этого своеобразного класса органических веществ; ими было получено около 25 соединений ряда β -оксиалкиламиноокислот взаимодействием окиси этилена и ее гомологов с эфирами различных α -аминоокислот и путем применения реакции Зелинского и Стадника к аминоспиртам (аминоэтанолу и др.). Литература по оксиалкиламиноокислотам весьма ограничена, и в основном известно только еще немного работ, посвященных синтезу β -оксиалкиламиноокислот^(2,8).

Что же касается γ -оксиалкиламиноокислот, то, хотя они близко стоят к некоторым природным физиологически активным веществам (экгонию) и несмотря на то, что одно из соединений этого ряда бензоат метил- γ -оксипропиламинопропионового эфира было еще синтезировано в 1924 г. Мак-Эльвейном⁽³⁾ при действии хлоргидрина триметилен на эфир β -метиламинопропионовой кислоты, правда с незначительным выходом, до сих пор о них ничего не известно и удобные методы их синтеза не разработаны.

Более того, А. И. Киприанову⁽⁴⁾ и Б. А. Рашковану⁽⁵⁾ не удалось получить ожидаемых γ -оксиалкиламинонитрилов и соответствующих кислот путем применения циангидринного метода Зелинского и Стадника к γ -оксипропиламину. Таким образом был отвергнут сам собой напрашивающийся простой и легко доступный метод их синтеза.

Желая выяснить причины неудачи упомянутых выше исследователей, мы решили более детально исследовать циангидринный метод в применении к γ -оксипропиламину с целью найти благоприятные условия для его осуществления. К этому нас побудило также и то, что, критически рассматривая механизмы реакции циангидринного метода синтеза аминонитрилов, предложенные различными авторами⁽⁶⁾, в том числе и Б. А. Рашкованом⁽⁵⁾, мы ни в одном из них не могли обнаружить повода к тому, что γ -оксипропиламин не должен вступать в подобное взаимодействие с карбонильными соединениями и синильной кислотой.

Действительно, вводя в реакцию Зелинского и Стадника хлористоводородную соль γ -оксипропиламина и цианистый калий с бензальдегидом, циклогексаном, ацетоном и *n*-масляным альдегидом, мы получили в соответствующих мягких условиях γ -оксиалкиламинонитрилы согласно уравнению:



Лишь в случае конденсации, когда в качестве карбонильного соединения был взят формальдегид, нам не удалось выделить из продуктов реакции γ -оксипропиламиноацетонитрил и соответствующую кислоту, повидимому, из-за их большой растворимости в воде, что препятствует выделению и очистке. Необходимо отметить, что А. И. Киприанову и Б. А. Рашковану также не удалось выделить индивидуальных продуктов реакции при проведении аналогичной конденсации с формальдегидом, а при конденсации с бензальдегидом был получен 2-фенилтетрагидрооксазин.

Образование этого гетероцикла можно себе представить идущим или путем непосредственного взаимодействия аминоспирта и карбонильного соединения с отщеплением молекулы воды, как это, например, наблюдал еще Кон (7) при конденсации диацетоналкамина с альдегидами, или вследствие вторичной реакции — отщепления синильной кислоты от уже образовавшегося γ -оксиалкиламинонитрила.

В настоящем исследовании мы показали, что γ -оксиалкиламинонитрилы в щелочной среде легко отщепляют цианистый водород и переходят при этом в производные тетрагидрооксазина. Это же наблюдается в кислой среде под действием раствора азотнокислого серебра. Подобное явление мы наблюдали также в ряду β -оксиалкиламинокислот (8). Так как Б. А. Рашкован при выделении продукта конденсации хлоргидрата γ -оксипропиламина с цианистым калием и бензальдегидом не избегал щелочной среды, то, естественно, в этих условиях протекала вторичная реакция отщепления элементов синильной кислоты от γ -оксиалкиламинонитрила с образованием производного тетрагидрооксазина.

Это подтверждается тем, что при действии щелочи на полученный нами хлоргидрат (γ -оксипропиламино)-фенилацетонитрила почти количественно образуется 2-фенилтетрагидрооксазин-1,3, описанный Б. А. Рашкованом.

Экспериментальная часть

γ -О к с и п р о п и л а м и н о - ф е н и л а ц е т о н и т р и л (хлоргидрат). К 7,5 г (0,1 моля) γ -оксипропиламина, предварительно нейтрализованного соляной кислотой (1 : 1), добавлялся раствор 12 мл свежеперегнанного бензальдегида в 80 мл спирта. Затем небольшими порциями добавлялся раствор 6,5 г (0,1 моля) цианистого калия в 40 мл воды. При смешении реагирующих веществ наблюдалось саморазогревание жидкости. Через сутки отгонялся в вакууме спирт и продукт реакции экстрагировался эфиром. Эфирный раствор сушился безводным сернокислым натрием и после отделения последнего в фильтрат пропускался сухой хлористый водород при охлаждении ледяной водой. Выпавший кристаллический осадок промывался абсолютным эфиром и перекристаллизовывался из смеси спирта с эфиром. Хлоргидрат γ -оксипропиламинофенилацетонитрила представляет собой белые кристаллы (пластины), хорошо растворимые в воде (с кислой реакцией на лакмус) и спирте, нерастворимые в эфире и бензоле. Водный раствор после нагревания с растворами щелочей дает положительную реакцию на ион циана. Выход 14,8 г (65% от теоретического). Т. пл. 117—119° (с разложением) (из смеси спирта с эфиром).

Найдено %: N 12,43; Cl 15,58; CN 11,43
C₁₀H₁₄ON (CN) · HCl. Вычислено %: N 12,35; Cl 15,64; CN 11,47

1-(γ -о к с и п р о п и л а м и н о)-1-ф е н и л у к с у с н а я к и с л о т а. 2,0 г хлоргидрата γ -оксипропиламиноацетонитрила омылялись концентрированной соляной кислотой на водяной бане. После окончания гидролиза солянокислый раствор выпаривался досуха. Сухой остаток обрабатывался абсолютным спиртом для отделения от хлористого аммония. Спиртовой раствор упаривался, остаток растворялся в небольшом количестве воды, и к полученному водному раствору добавлялся по каплям пиридин до нейтральной реакции на лакмус. Выделившаяся свободная

алкаминокислота отфильтровывалась, промывалась спиртом и эфиром и высушивалась в вакууме. 1-(γ -оксипропиламино)-1-фенилуксусная кислота представляет собой белые кристаллы, растворимые в воде с нейтральной реакцией на лакмус, нерастворимые в спирте и эфире. Выход 0,5 г (27% от теоретического). Т. пл. 184—186°.

Найдено %: N 6,57
 $C_{11}H_{15}O_3N$. Вычислено %: N 6,69

2-Фенилтетрагидрооксазин-1,3. 7 г хлоргидрата γ -оксипропиламинофенилацетонитрила растворялись в небольшом количестве воды и нагревались с 40 мл 10% раствора едкого кали в течение 15 мин. Полученный раствор экстрагировался эфиром. Эфирная вытяжка высушивалась поташом и эфир отгонялся. Маслообразный остаток перегонялся в вакууме. Выход 4 г (79% от теоретического). Т. кип. 175—177°/30 мм. Смешением равномолекулярных количеств 2-фенилтетрагидрооксазина с пикриновой кислотой в спиртовом растворе получен пикрат с т. пл. 130—131°.

1-(γ -Оксипропиламино)-гексагидробезонитрил. К 7,5 г (0,1 моля) γ -оксипропиламина, предварительно нейтрализованного соляной кислотой (1 : 1), добавлялся раствор 12 мл свежеперегнанного циклогексанона в 80 мл спирта. Затем небольшими порциями добавлялся раствор 6,5 г (0,1 моля) цианистого калия в 60 мл воды. При смешивании реагирующих веществ наблюдалось довольно значительное саморазогревание. Через двое суток отгонялся в вакууме спирт и выделившийся маслянистый слой экстрагировался эфиром. Эфирный раствор высушивался безводным сернокислым натрием и большая часть эфира отгонялась. Выделившийся кристаллический осадок отфильтровывался и высушивался в вакууме. 1-(γ -оксипропиламино)-гексагидробезонитрил представляет собой белые кристаллы (иглы), хорошо растворимые в воде. При добавлении азотно-кислого серебра к водно-спиртовому раствору аминонитрила в кислой среде образуется осадок цианистого серебра. После нагревания со щелочью раствор вещества дает положительную реакцию на ион циана. Выход 14,4 г (79% от теоретического). Т. пл. 87—88° (из бензина).

Найдено %: N 15,22
 $C_9H_{18}ON(CN)$. Вычислено %: N 15,29

Пропусканием сухого хлористого водорода в раствор 2 г алкаминонитрила в 120 мл абсолютного эфира получался хлоргидрат. Выход почти количественный. Хлоргидрат хорошо растворим в воде (с кислой реакцией на лакмус) и спирте и нерастворим в эфире. Т. пл. 128° (из смеси спирта с эфиром).

Найдено %: Cl 16,05; CN 11,76
 $C_9H_{18}ON(CN) \cdot HCl$. Вычислено %: Cl 16,14; CN 11,84

1-(γ -Оксипропиламино)-изобутилонитрил (хлоргидрат) получался аналогично предыдущим алкаминонитрилам. В реакцию конденсации в качестве карбонильного соединения вводился ацетон (10 мл). Хлоргидрат 1-(γ -оксипропиламино)-изобутилонитрила представляет собой белые кристаллы, хорошо растворимые в воде с кислой реакцией на лакмус и спирте, нерастворимые в эфире и бензоле. Водный раствор после добавления щелочи дает положительную реакцию на ион циана. Выход 4,1 г (23% от теоретического). Т. пл. 102—104° (из смеси спирта с эфиром).

Найдено %: N 15,62; Cl 19,75; CN 14,48
 $C_6H_{14}ON(CN) \cdot HCl$. Вычислено %: N 15,68; Cl 19,85; CN 14,56

1-(γ -Оксипропиламино)-валеронитрил (хлоргидрат). Получался аналогично предыдущим введением в реакцию в качестве карбонильного соединения *n*-масляного альдегида (раствор 10 мл альдегида в 60 мл спирта). Хлоргидрат 1-(γ -оксипропиламино)-валеронитрила представляет собой белые кристаллы, хорошо растворимые в воде (с кислой реакцией на лакмус) и спирте, нерастворимые в эфире и бензоле. Водный рас-

ор после нагревания с растворами щелочей дает положительную реакцию ион циана. Выход 10,8 г (56% от теоретического). Т. пл. 142—144° (с разложением (из абсолютного спирта).

Найдено %: N 14,73; Cl 18,28; CN 13,41
 $C_7H_{16}ON(CN)HCl$. Вычислено %: N 14,54; Cl 18,40; CN 13,50

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького и
Харьковский государственный медицинский
стоматологический институт

Поступило
25 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. И. Киприанов, Укр. хим. журн., **1**, 644 (1925); **2**, 362 (1926); **4**, 215, 231 (1929); А. И. Киприанов, Д. М. Красинская, Укр. хим. журн., **5**, 353 (1930); А. И. Киприанов, И. Киприянов, Укр. хим. журн., **6**, 93 (1931); ЖОХ, **2**, 585 (1932). ² Англ. пат. 3874, цит. по Zbl., II, 608 (1933); В. Ф. Любомудров, Укр. хим. журн., **11**, 119, 3 (1936); Н. К. Ушенко, Укр. хим. журн., **13**, 6 (1938); A. L a d e n b u r g, Ber., **6**, 10 (1873); E. K n o r r, Chem. Ann., **307**, 201 (1899). ³ S. M c E l v a i n, J. Am. Chem. Soc., **46**, 1721 (1924). ⁴ А. И. Киприанов, Тр. Инст. хим. ХГУ, **1**, 39 (1935); А. И. Киприанов, Б. А. Рашкован, ЖОХ, **7**, 1026 (1937). ⁵ Б. А. Рашкован, Тр. Инст. хим. ХГУ, **2**, 41 (1936); Уч. зап. ХГУ, **6**—**7**, 129 (1936). ⁶ A. S t r e k e r, Chem. Ann., **75**, 29 (1850); **91**, 349 (1954); P. U r e c h, Ber., **6**, 1114 (1873); E. E r l e n m e y e r, S i e g e l, Chem. Ann., **177**, 113 (1875); Н. Л ю б а в и н, ЖРФХО, **13**, 505 (1881); M. D e r r i p e, Bull. Soc. Chim., **29**, 1178, 1198 (1903); Н. Д. Зелинский, Г. Л. Стадний, ЖРФХО, **38**, 722 (1906); **40**, 792 (1908); Ber., **39**, 1722 (1906); **41**, 2061 (1908); А. П. Снегирев, ЖРФХО, **46**, 206, 219 (1914); C. S a n n i c, Bull. Chim. de France, (**4**), **37**, 1557 (1925); **39**, 254, 274 (1926); E. A l e x a n d e r, Principles of ionic organic reaction, 1950, 165. M. K o h n, Monatsch., **25**, 135 (1904). ⁸ В. Ф. Любомудров, С. В. Цукерман, Укр. хим. журн., **12**, 21 (1937); С. В. Цукерман, Уч. зап. ХГУ, **30**, 115 (1950).

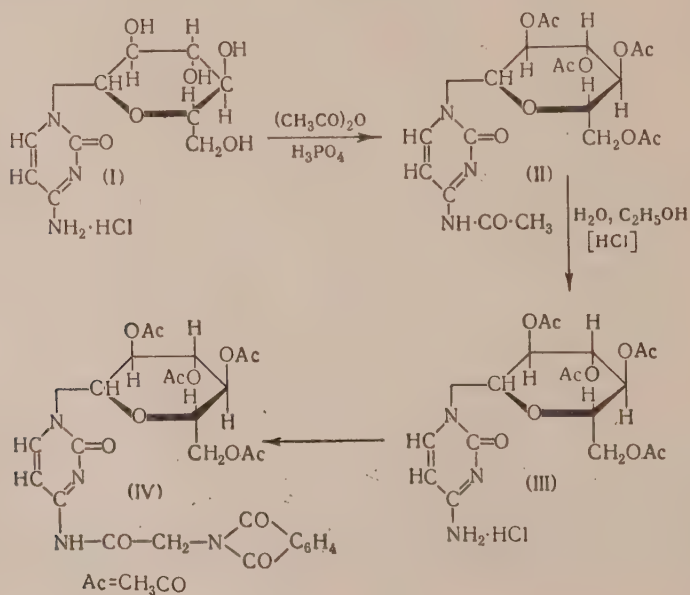
З. А. ШАБАРОВА и М. А. ПРОКОФЬЕВ

АМИНОАЦИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НУКЛЕОЗИДОВ.
СИНТЕЗ N₆-АМИНОАЦИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
3-β-d-ГЛЮКОПИРАНОЗЦИЛИТОЗИНА

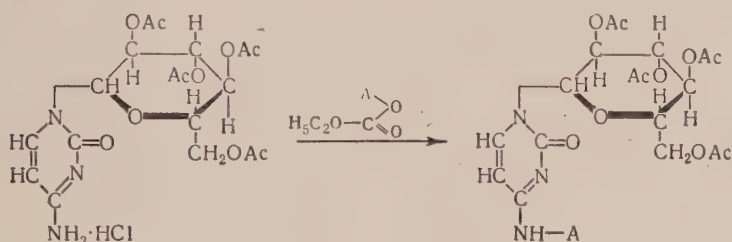
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 13 II 1956)

Для химии нуклеопротеидов важное значение могут иметь полиаминоацильные производные нуклеозидов и нуклеотидов, и в особенности те, у которых полиаминоацильная (полипептидная или пептидодикетопиперазиновая) группировка связана с аминной группой азотистых оснований (цитозин, 5-метилцитозин, аденин, гуанин). В литературе обсуждался вопрос о значении такого рода соединений как моделей одной из возможных форм связи нуклеиновой кислоты и белка в нуклеопротеидах (¹).

Мы предприняли исследование в этой области с тем, чтобы разработать методы синтеза aminoacyльных производных нуклеозидов и изучить свойства полученных соединений. В настоящей работе сообщаются результаты исследования по синтезу N₆-аминоацильных производных 3-β-d-глюкопиранозилцитозина. Исходным веществом для этой цели послужил хлоргидрат 3-β-d-глюкопиранозилцитозина (I), полученный по несколько измененной методике Гильберта и сотр. из 2,6-диэтоксипиримидина и тетраацетилбром-глюкозы (²). В отличие от 4(6)-аминопиримидинов, изученных нами ранее (³), аминная группа 3-β-d-глюкопиранозилцитозина довольно легко реагирует с уксусным ангидридом, хлорангидридом фталилглицина и, что особенно важно, со смешанными ангидридами аминокислот. При нагревании (I) с уксусным ангидридом при 50° в присутствии H₃PO₄ образовалось пентаацетильное производное (II), которое, однако, легко теряло одну ацетильную группу при нагревании с 96% спиртом в присутствии HCl, превращаясь в тетраацетильное производное (III). На примере взаимодействия (III) с хлорангидридом фталилглицина показано, что аминогруппа в цитозиновом нуклеозиде может легко ацилироваться хлорангидридом аминокислоты с образованием N₆-аминоацилтетраацетил-3-β-d-глюкопиранозилцитозина (IV).



В 4(6)-аминопиримидинах аминная группа реагировала со смешанным гидридом аминокислоты только в случае кианметина (3), в котором основность аминной группы повышена. В 3-β-d-глюкопиранозилцитозине ацирование аминной группы смешанным ангидридом аминокислоты осуществляется легко. При действии на (I) смешанного ангидрида фталилглицина и угольного эфира с хорошим выходом получается пентафталилглицильное производное (V). Этот же ангидрид, реагируя с (III), приводит к образованию N₆-аминоацильного производного (IV), которое было получено (III) и хлорангидрида фталилглицина. Аналогично реагирует с (III) смешанный ангидрид кбз-фенилаланина и угольного эфира; при этом образуется N₆-(кбз-фенилаланил)тетраацетил-3-β-d-глюкопиранозил-цитозин (VI). При взаимодействии (III) со смешанным ангидридом кбз-фенилаланилглицилглицина образуется N₆-(кбз-фенилаланил) глицил-ацил тетраацетил-3-β-d-глюкопиранозилцитозин (VII).



(IV) A=C₆H₄ $\begin{matrix} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \diagdown \text{CO} \diagup \end{matrix}$ N-CH₂-CO; Ac=CH₃CO

(V) A=Ac=C₆H₄ $\begin{matrix} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \diagdown \text{CO} \diagup \end{matrix}$ N-CH₂-CO

(VI) A=C₆H₅CH₂-O-C(=O)-NH-CH(CH₂-C₆H₅)-CO; Ac=CH₃CO

(VII) A=C₆H₅CH₂-O-C(=O)-NH-CH(CH₂-C₆H₅)-CO-NH-CH₂-CO-NH-CH₂-CO-NH-CH₂-CO²; Ac=CH₃CO

где

Экспериментальная часть

1. Получение пентаацетил-3-β-d-глюкопиранозилцитозина (II). К 1 г (I) добавлялось 4 мл уксусного ангидрида несколько капель H₃PO₄. Реакционная смесь нагревалась до 50° в течение час. и выливалась в лед. Выпавшее масло на холоду закристаллизовалось. Выход (II) 1,4 г (90%). Т. пл. 225° (из 80% спирта). Поглощение в УФ в 96% спирте: λ_{макс} 251; 300 мμ (log ε 2,6; 2,2). Литературные данные для (II): Т. пл. 225° (2).

2. Получение хлоргидрата 3-β-d-тетраацетилглюкопиранозилцитозина (III). Суспензия 1 г (II) в 20 мл 96% спирта и 0,3 мл конц. HCl нагревалась 30 мин. на водяной бане. Раствор парился в вакууме. Оставшееся масло обрабатывалось 10 мл абсолютного спирта. Выпавший на холоду осадок отфильтровывался и очищался пересаживанием из спиртового раствора эфиром. Выход (III) 0,7 г (65%). Т. пл. 201°. Для анализа вещество высушивалось в вакууме над P₂O₅ при 10° в течение 10 час.

Найдено %: С 42,15; Н 5,50; N 8,25
C₁₈H₂₄O₁₀N₃Cl·2H₂O. Вычислено %: С 42,10; Н 5,45; N 8,19

Поглощение в УФ в 96% спирте: λ_{макс} 275 мμ (log ε 2,4).

3. Получение N₆-(фталилглицил)тетраацетил-3-β-d-глюкопиранозилцитозина (IV). Раствор 0,2 г (III)

в 10 мл диоксана и 0,1 мл трибутиламина нагревался с 0,1 г хлорангидрида фталилглицина при 50° 4 часа. После упаривания в вакууме до 1/3 объема реакционная смесь выливалась на лед. Осадок промывался ледяной водой. Выход (IV) 0,12 г (50%). Вещество очищалось переосаждением из бензола петролейным эфиром. Т. разл. 152—153°.

Найдено %: С 53,35; Н 4,27; N 9,10
 $C_{28}H_{28}O_{13}N_4$. Вычислено %: С 53,50; Н 4,46; N 8,92

Поглощение в УФ в 96% спирте: $\lambda_{\text{макс}}$ 240; 298 мμ (log ε 2,9; 2,4).

4. Получение пента(фталилглицил)-3-β-d-глюкопиранозилцитозина (V). К раствору 0,34 г фталилглицина в 5 мл хлороформа и 0,4 мл трибутиламина, охлажденному до 0°, добавлялось 0,016 мл хлоругольного эфира. Раствор оставлялся при 0° в течение 30 мин. и затем к нему прибавлялся раствор 0,1 г (I) в 0,5 мл воды, содержащей 0,013 г NaOH. Реакционная смесь помещалась при охлаждении на 10 мин. в вакуум и оставлялась затем на холоду 3 часа. После упаривания в вакууме к остатку добавлялось 10 г толченого льда. Обильный осадок (V) отфильтровывался и промывался водой и спиртом. Для очистки (V) растворялся в 25 мл хлороформа и раствор упаривался до 1/3 объема. После охлаждения осадок отфильтровывался. Выход 0,15 г (40%). Т. пл. 239—240°.

Найдено %: С 60,10; Н 3,31; N 9,23
 $C_{60}H_{40}O_{21}N_8$. Вычислено %: С 59,60; Н 3,31; N 9,27

Поглощение в УФ в 96% спирте: $\lambda_{\text{макс}}$ 297 мμ (log ε 2,5).

5. Получение (IV) из (III) и смешанного ангидрида фталилглицина. К раствору 0,08 г фталилглицина в 4 мл хлороформа и 0,1 мл трибутиламина, охлажденному до 0°, прибавлялось 0,04 мл хлоругольного эфира. Реакционная смесь оставлялась на 15 мин. при 0° и затем к ней добавлялся раствор 0,2 г (III) в 4 мл диоксана и 0,1 мл трибутиламина. Раствор помещался на 30 мин. в вакуум и затем оставлялся на 1 сутки на холоду. После упаривания в вакууме к маслу добавлялось 5 г толченого льда. Осадок отфильтровывался и промывался 0,1 н NaOH, 0,1 н HCl и водой. Выход (IV) 0,15 г (60%). Вещество очищалось переосаждением из бензола петролейным эфиром. Т. разл. 152—154°. Проба смешанного плавления с (IV) из опыта 3 депрессии температуры разложения не дала.

6. Получение N₆-(кбз-фенилаланил)-тетраацетил-3-β-d-глюкопиранозилцитозина (VI). Получался аналогично описанному выше из смешанного ангидрида кбз-фенилаланина и (III) в диоксане. Выход (VI) 55%. Т. разл. 143—145° (из смеси бензол-петролейный эфир).

Найдено %: С 58,35; Н 5,44; N 7,77
 $C_{35}H_{38}O_{13}N_4$. Вычислено %: С 58,17; Н 5,26; N 7,75

Поглощение в УФ в 96% спирте: $\lambda_{\text{макс}}$ 250; 300 мμ (log ε 3,3; 2,9).

7. Получение N₆-(кбз-фенилаланилглицилглицил)-тетраацетил-3-β-d-глюкопиранозилцитозина (VII). К раствору 0,12 г кбз-фенилаланилглицилглицина в 5 мл диоксана и 0,11 мл трибутиламина при 10° добавлялось 0,03 мл хлоругольного эфира и через 30 мин. при этой же температуре 0,15 г (IV) в 0,5 мл воды, содержащей 0,012 г NaOH. Реакционная смесь помещалась на 30 мин. в вакуум и оставлялась затем на 1 сутки при 10°. После упаривания в вакууме к остатку добавлялся эфир. Масло отделялось, обрабатывалось несколько раз эфиром и выливалось в лед. Осадок промывался ледяной водой 0,1 н NaOH и 0,1 н HCl и переосаждался из спирта эфиром. Выход (VII) 0,1 г (42%).

пл. 139—140°. Вещество перед анализом высушивалось в вакууме над P_2O_5 при 75° в течение 20 час.

Найдено %: С 54,68; Н 5,47; N 9,65
 $C_{39}H_{41}O_{15}N_6 \cdot H_2O$. Вычислено %: С 54,80; Н 5,38; N 9,83

Поглощение в УФ в 96% спирте: $\lambda_{\text{макс}}$ 250 ; 301 мμ (log ε 2,2; 1,8).

Считаем своим приятным долгом выразить благодарность Д. А. Морозовой, любезно предоставившей нам кбз-фенилаланилглицилглицин.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Е. Манойлов, ДАН, 67, 329 (1949); С. Е. Манойлов, Б. А. Орлов, Вестн. ЛГУ, 3, 138 (1950). ² G. E. Hilbert, E. F. Janson, J. Am. Chem. Soc., 58, 60 (1936); G. G. Fox, J. Goodman, J. Am. Chem. Soc., 73, 3256 (1951). ³ М. А. Прокофьев, З. А. Шабарова, ДАН, 95, 997 (1954).

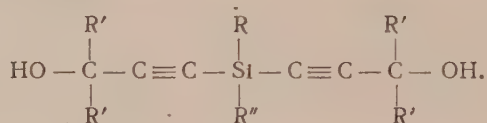
М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, И. А. ШИХИЕВ и Н. В. КОМАРОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. СИНТЕЗ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ ГЛИКОЛЕЙ ДИАЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА

(Представлено академиком Б. А. Казанским 14 I 1956)

В предыдущих наших исследованиях была изучена реакционная способность кремнеорганических ⁽¹⁾ соединений, содержащих в своем составе гидроксильные группы.

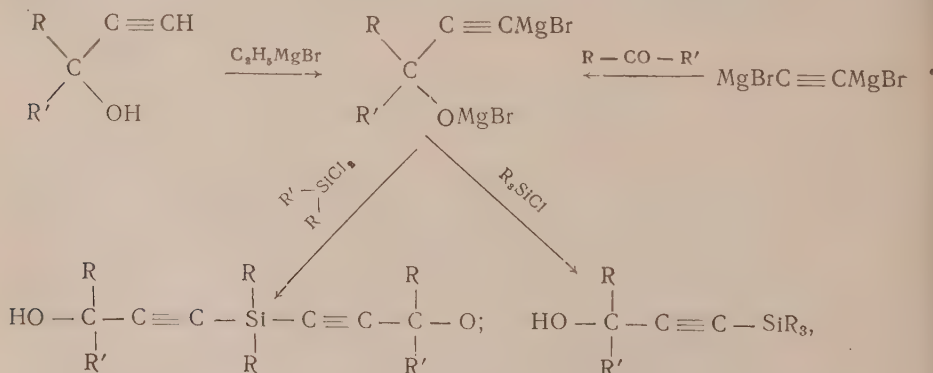
С целью дальнейшего развития наших исследований в области синтеза и превращений гидроксилсодержащих кремнеорганических соединений мы решили синтезировать диацетиленовые кремнеорганические гликоли следующего общего строения:



Для получения указанных соединений мы применили известный в органической химии магнийорганический синтез Ж. И. Юцича ⁽²⁾.

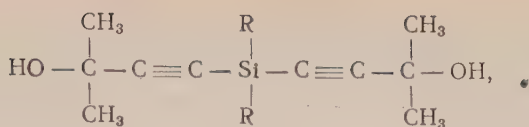
Как известно, галоидалкилы ⁽³⁾ и хлорсиланы ⁽⁴⁾ легко реагируют с магнийорганическими соединениями.

Для синтеза кремнеорганических гликолей диацетиленового ряда (или для получения кремнеорганических спиртов ацетиленового ряда) мы изучили взаимодействие диалкилдихлорсиланов (или триалкилхлорсиланов) с димагнийдибромдиметилацетиленилкарбинолом. Эту реакцию можно представить следующей общей схемой:



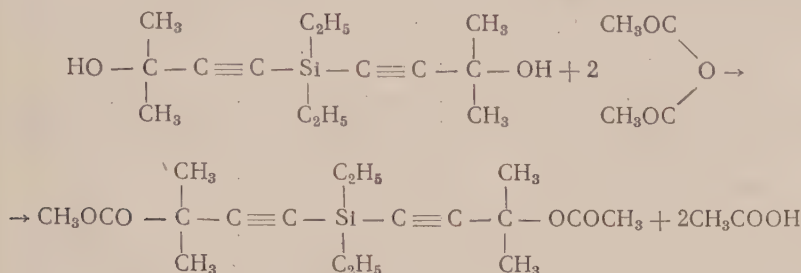
где R или R' может быть H; CH₃; C₂H₅; CH₂=CH—, арил и т. д.

Таким образом, получены три представителя вышеприведенных кремнеорганических гликолей следующего строения:



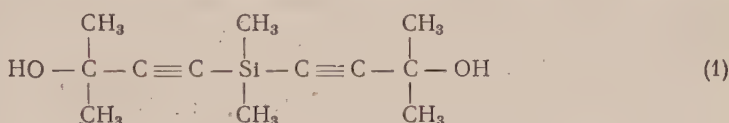
где R = CH₃; C₂H₅ и C₃H₇.

Наличие двух гидроксильных групп доказано получением ацетильных производных для ди(диметилацетиленил-γ-гидроксидиэтилсилана по схеме:



Экспериментальная часть

Синтез ди(диметилацетиленил-γ-гидроксидиметилсилана



К реактиву Гриньяра (приготовленному из 48 г Mg и 220 г C₂H₅Br) при постоянном перемешивании и охлаждении ледяной водой добавлялось 4 г (1 г-моль) диметилацетиленилкарбинола в 100 мл абсолютного эфира. После 2-часового перемешивания при охлаждении ледяной водой добавлялось 65 г (0,5 г-моля) диметилдихлорсилана. Реакционная смесь оставлена на ночь. На следующий день густой комплекс разлагался при охлаждении разбавленной соляной кислотой (10—15%).

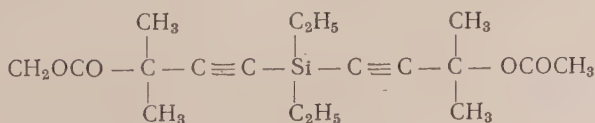
Водный слой отделялся от эфирного, который затем сушился над сульфатом натрия. Эфир отгонялся; из остатка после двукратной перекристаллизации из абсолютного бензола выделено 72 г продукта, представляющего собой игольчатые кристаллы, с т. пл. 80—82°. Выход 64,3%.

Найдено %: C 64,57; 64,55; H 9,16; 9,06; Si 12,54; 12,64
C₁₂H₂₀SiO₂. Вычислено %: C 64,24; H 8,98; Si 12,50

Аналитические данные соответствуют диацетиленовому гликолю (1).

По этой же методике на основе диэтил-, дипропилдихлорсилана и диэтилдидибромдиметилацетиленилкарбинола были проведены еще два синтеза, которые привели к получению соответствующих кремнеорганических диацетиленовых гликолей (ди(диметилацетиленил-γ-гидроксидиэтил- и ди(диэтиленил-γ-гидроксидипропилсилана). Элементарный состав и температура плавления полученных гликолей приводятся в табл. 1.

Синтез ди(диметилацетиленил-γ-ацетокси)диметилсилана



Общая характеристика кремнеорганических диацетиленовых гликолей

| № п.п. | Формула | Т. пл. в °С | Элементарный анализ в % | | | | | | Выход в % |
|--------|--|----------------|-------------------------|-------|----------------|-------|---------------|-------|-----------|
| | | | С | | Si | | Н | | |
| | | | найд. | выч. | найд. | выч. | найд. | выч. | |
| 1 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | 80—82 | 64,57 64,55 | 64,24 | 12,54 12,64 | 12,50 | 9,16 9,06 | 8,98 | 64,3 |
| 2 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | 76—78 | 66,34 66,47 | 66,61 | 11,61 11,70 | 11,11 | 9,63 9,47 | 9,58 | 55 |
| 3 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_3\text{H}_7 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{C}_3\text{H}_7 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | 70—71 | 68,48 68,52 | 68,51 | 10,11 10,03 | 10,06 | 9,98 10,01 | 10,01 | 48 |

К 25,3 г (0,1 г-моль) ди(диметилацетилен-γ-гидрокси)диэтилсилану добавлялось 20,4 г (0,2 г-моль) уксусного ангидрида. Смесь при постоянном перемешивании нагревалась при 70° в течение 8 час. и оставлялась стоять на ночь. Уксусная кислота отгонялась; из остатка после двукратной перегонки выделено 20,6 г вещества (выход 61,0%) с т. кип. 104—141°/3 мм; n_D^{20} 1,4639; d_4^{20} 0,9675.

Найдено: MR_D 95,97
 $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{SiO}_4$. Вычислено: MR_D 95,42

Найдено %: С 64,10; 63,92; Н 8,64; 8,69
 $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{SiO}_4$. Вычислено %: С 64,24; Н 8,39

Вышеприведенные данные соответствуют ди(диметилацетиленил-γ-ацетокси)диэтилсилану.

Поступило
6 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 4, 745; М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев, В. М. Власов, В. И. Беляев, Докл. АН АзербССР, № 7, 473 (1954); И. А. Шихиев, Докл. АН АзербССР, № 4, 243 (1955). ² Ж. И. Иоцич, ЖРХО, 34, 100, 242 (1902); ЖРХО, 36, 1545 (1904); Ю. С. Залкинд, В. К. Тетерин, ЖОХ, 3, 369 (1933). ³ А. И. Захарова, Г. М. Мурашов, ЖОХ, 25, 1453 (1955). ⁴ А. Ф. Платэ, Н. А. Момма, Ю. П. Егоров, ДАН, 97, № 5, 847 (1954).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. А. ГАЛАШИН и В. М. ТАТЕВСКИЙ

К ЯВЛЕНИЯМ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ОБРАЩЕНИЯ

ФОТОГРАФИЧЕСКОЕ ОБРАЩЕНИЕ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ДЕЙСТВИИ
ДЛИННОВОЛНОВОГО И КОРОТКОВОЛНОВОГО СВЕТА НА ФОТОСЛОЙ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 30 I 1956)

Известно, что фотографическое обращение («соляризация») наблюдается при действии на фотослой как коротковолновых, так и длинноволновых лучей ^(1,2).

Согласно так называемой коагуляционной теории соляризации ⁽³⁻⁶⁾, активность серебряных зародышей зависит от их размеров. При продолжительном действии света происходит укрупнение зародышей и в связи с этим потеря их каталитической активности. Следствием является падение проявленной плотности фотографического изображения при достаточно больших экспозициях.

С точки зрения теории ребромирования ^(1,7,8) потеря каталитической активности центров проявления происходит вследствие обращения процесса фотолиза бромистого серебра. При длительных экспозициях освобождающийся в результате фотолиза бром реагирует с поверхностными центрами чувствительности и тем самым устраняет их активность.

Иное объяснение предложили С. Г. Гренишин и П. В. Мейкляр ⁽²⁾ для явления обращения в красных и инфракрасных лучах.

Согласно развитым П. В. Мейкляром ⁽⁹⁾ представлениям, каждой длине волны красного света соответствует определенное «равновесное» значение плотности почернения, при которой скорость «рассасывания» скрытого изображения становится равной скорости его образования. С увеличением длины волны склонность к образованию изображения падает, и в силу этого значение «равновесной» плотности уменьшается*.

При продолжительном действии длинноволнового света происходит непрерывное падение чувствительности фотослоя к красным и инфракрасным лучам, что препятствует с точки зрения авторов наступлению «равновесного» состояния и вызывает появление обращения.

Для уточнения механизма обращения в длинноволновых лучах нами была предпринята попытка установить связь между обычной соляризацией и обращением в красных и инфракрасных лучах. С этой целью в настоящей работе изучались явления обращения при одновременном действии на фотослой смеси красных и фиолетовых лучей.

В качестве светочувствительного слоя были использованы обычные диапозитивные пластинки с минимальной светочувствительностью к длинноволновым лучам спектра. Источником света служила лампа накаливания мощностью 500 вт с цветовой температурой 2800°. Лампа находилась на расстоянии 50 см от слоя; длительность освещения менялась от 1 мин. до 8 и более часов.

* Близкие представления несколько ранее развиты в работе Беллио и Коэна-Соляль ⁽¹⁰⁾.

Проявление проводилось в метол-гидрохиновом проявителе Чиби-сова ⁽¹⁾ в термостате при 20° в течение 6 мин. Плотности сенситограмм измерялись при помощи фотоэлектрического фотометра.

Необходимый спектральный состав действующего излучения выделялся при помощи трех селективных светофильтров фиолетового, оранжевого и красного цвета с максимумами пропускания, соответственно, возле 400, 580 и 650 мμ. Кроме того, для полного отделения инфракрасных лучей использован также тепловой фильтр.

Зависимости плотности почернения от логарифма времени освещения при раздельном действии оранжевых и красных лучей представлены на рис. 1.

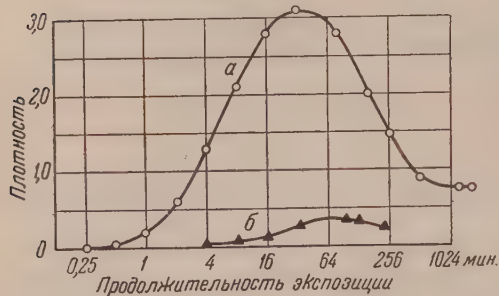


Рис. 1

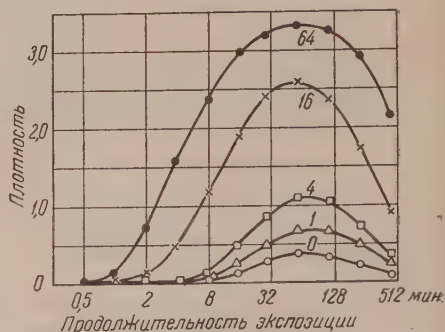


Рис. 2

Рис. 1. Фотографическое обращение в длинноволновых лучах. *а* — обращение в красных лучах, *б* — обращение в оранжевых лучах

Рис. 2. Фотографическое обращение при одновременном действии красных и фиолетовых лучей. Цифры на рисунке означают относительную интенсивность примеси фиолетовых лучей

Здесь кривая *а* получена за оранжевым фильтром, кривая *б* — за красным.

Интересно отметить, что форма кривой подобна обычной кривой почернения для фотослоя с большой склонностью к соларизации. С увеличением длины волны обращение наступает при меньших плотностях почернения. «Равновесное» состояние не возникает.

Форма кривой почернения сохраняется при наличии примеси коротковолнового света. На рис. 2 показана серия кривых почернения, полученная при одновременном действии на фотослой смеси красных и фиолетовых лучей. Интенсивность фиолетового света увеличивалась в отношении 0 : 1 : 4 : 16 : 64. Из рис. 2 видно, что увеличение интенсивности фиолетовых лучей приводит к непрерывному возрастанию плотности почернения. Характер обращения при этом полностью сохраняется.

Обращает на себя внимание также неизменность положения максимума на кривых почернения с увеличением процентного содержания фиолетовых лучей.

Наличие резко выраженного обращения при одновременном действии на фотослой длинноволнового и коротковолнового света и полное подобие обращению в длинноволновых лучах говорят о тесной связи между обычной соларизацией и обращением в красных лучах. Можно предполагать близкий или единый механизм обоих явлений.

В связи с этим механизм обращения в длинноволновых лучах ⁽²⁾ представляется маловероятным.

Действительно, обращение при одновременном действии на фотослой фиолетовых и красных лучей нельзя объяснить падением чувствительности фотослоя к красным лучам в процессе экспозиции, ибо почернение создается преимущественно фиолетовыми лучами в области собственного поглощения бромистого серебра.

С другой стороны, возможность непрерывного перехода от обращения

только в красных лучах к обращению при действии смеси красных и фиолетовых лучей, полное подобие характера обращения, неизменность положения максимума на кривых почернения и т. д. делают маловероятным наличие различного механизма этих явлений. Отсюда вытекает, что обращение в красных лучах, обращение при действии смеси лучей и, наконец, обычная поляризация имеют, повидимому, близкую или единую природу.

Наблюдавшееся отсутствие состояния «равновесия» не согласуется с некоторыми другими опытными данными. Так, еще Тривелли ⁽¹²⁾ обнаружил, что кривые почернения фотослоя после дополнительного освещения красным светом пересекают исходную кривую в одной точке. Это явление наблюдалось также Ф. Л. Бурмистровым ⁽¹³⁾, Фортмиллером и др. ⁽¹⁴⁾. Его можно

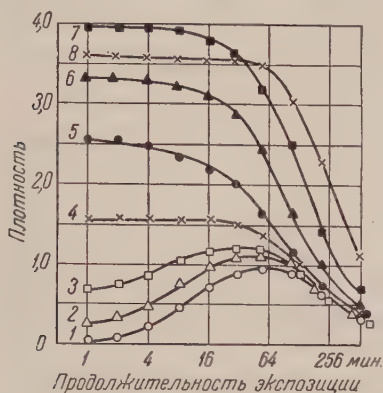


Рис. 3

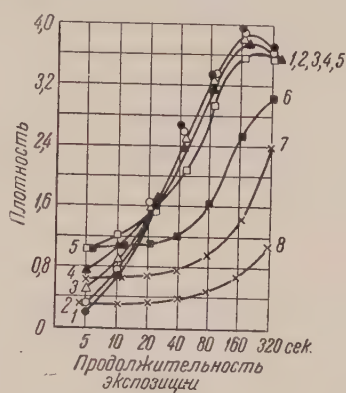


Рис. 4

Рис. 3. Влияние предварительной засветки белым светом на явление обращения в смеси красных и фиолетовых лучей. 1 — без предварительной засветки, 2 — засветка 5 сек., 3 — 10 сек., 4 — 20 сек., 5 — 40 сек., 6 — 80 сек., 7 — 160 сек., 8 — 320 сек.

Рис. 4. Действие вторичного облучения красным светом на фотослой, экспонированный в белом свете. 1 — почернение без дополнительного облучения красным светом, 2 — облучение красным светом 2 мин., 3 — 4 мин., 4 — 8 мин., 5 — 30 мин., 6 — 120 мин., 7 — 240 мин., 8 — 480 мин.

объяснить только исходя из представлений о возникновении равновесного состояния. Действительно, дополнительное облучение красным светом вызывает повышение плотности проявленного изображения, если ее исходное значение было меньше «равновесной», и рассасывает скрытое изображение при большей исходной плотности. Точка пересечения кривых соответствует величине «равновесной» плотности ^(9,10).

Ф. Л. Бурмистровым ⁽¹³⁾ было непосредственно обнаружено «равновесное» состояние при действии красного света при условии предварительной засветки фотослоя синими лучами до величины «равновесной» плотности.

С целью выяснения причины этого противоречия было изучено влияние предварительной засветки белым светом на явление обращения при действии смеси красных и фиолетовых лучей. Результаты опыта представлены на рис. 3. Кривые отличаются только величиной предварительной засветки, которая увеличивалась в отношении 0 : 1 : 2 : 4 : 8 : 16 : 32 : 64. Обращает на себя внимание тот факт, что при плотности предварительной засветки, слегка превышающей максимальную плотность почернения при действии смешанного света, наступает своеобразное временное «равновесие» (кривая 4).

Таким образом, для возникновения временного «равновесия» необходима предварительная засветка фотослоя актиничным светом. Этот вывод полностью устраняет отмеченное выше кажущееся противоречие. Роль предварительной засветки в опытах Тривелли, Ф. Л. Бурмистрова и др. играла основная экспозиция белым светом.

Ф. Л. Бурмистров не обнаружил временного характера «равновесия», очевидно, в силу недостаточной продолжительности экспозиции красным светом.

На рис. 4 даны кривые, полученные путем экспонирования фотослоя белым светом по шкале времени с последующим общим облучением красным светом с различной продолжительностью. Кривые почернения фотослоя после дополнительного освещения красным светом сначала действительно пересекают исходную кривую в одной точке. При достаточно продолжительном облучении равновесие нарушается, и пересечения в одной точке уже не происходит.

В заключение следует отметить, что полученные данные о влиянии предварительной засветки на фотографическое обращение в красных лучах свидетельствуют о возможности непрерывного перехода от соляризации в красных лучах к явлению Гершеля. Действительно, кривая 1 (рис. 3) представляет соляризацию в красных лучах. Кривые 5, 6, 7 являются типичными для явления Гершеля.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
27 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L ü p p e - S t a m e r, Phot. Korr., 576 (1910). ² С. Г. Г р е н и ш и н, П. В. М е й -
к л я р, ЖТФ, 20, 975 (1950). ³ H. Scheffers, Zs. f. Phys., 20, 109 (1923).
⁴ H. A r e n s, Zs. Phys. Chem., 114, 337 (1953). ⁵ J. E g g e r t, Helv. Chim. Acta, 30, 2114
(1947). ⁶ H. B e l l i o t, Sci. et Ind. Phot., 22, 81 (1951). Цит. по Физ. основы фотограф.
чувствительности, М., 1953, стр. 248. ⁷ F. H u r t e r, V. C D r i f f i e l d, Soc. Chem. Ind., 9,
445 (1890). ⁸ H. L u g g i n, Eders Jahrb. d. Phot., 156 (1898). ⁹ П. В. М е й к л я р,
ЖФХ, 19, 441 (1945). ¹⁰ H. B e l l i o t, Sci. et Ind. Phot., 15, 5 (1944). ¹¹ ГОСТ 2817-45.
¹² A. P. H. T r i v e l l i, J. Frankl. Inst., 207, 765 (1929). ¹³ Ф. Л. Б у р м и с -
т р о в, ЖТФ, 4, 534 (1934). ¹⁴ L. F o r t m i l l e r, J. H. J a m e s et al. J. Opt.
Soc. Am., 40, 487 (1950).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. П. ДОБЫЧИН и Т. Ф. ЦЕЛЛИНСКАЯ

К ВОПРОСУ ОБ УДЕЛЬНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ
АЛЮМОСИЛИКАТОВ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 16 XI 1955)

В литературе имеются указания на однородность и на сходство функций распределения адсорбционных и каталитических центров поверхности алюмосиликатов. Согласно данным А. В. Киселева (¹), абсолютные изотермы адсорбции азота и метилового спирта на различных силикагелях, кварце и алюмосиликатах совпадают друг с другом.

В работе А. В. Фроста с сотр. (²) при исследовании отравления алюмосиликатов катионами щелочных и щелочноземельных металлов (Na и Ca) было обнаружено, что активность катализаторов падает приблизительно линейно с уменьшением поверхностей концентрации упомянутых катионов, что указывает на однородность поверхности катализатора.

В работе А. В. Агафонова и М. А. Калико (³) доказывалось, что каталитическая активность единицы доступной поверхности алюмосиликатных катализаторов практически одинакова для ряда образцов сильно отличающихся между собой по пористости и удельной поверхности. Этот весьма интересный результат заслуживал проверки и подтверждения. Определение величины удельной поверхности, как на это указывают авторы работы, носило приближенный характер. С другой стороны, расчет величины доступной поверхности производился при упрощающем предположении, что величина удельной поверхности мелких пор (ультрапор) составляет такую же долю от общей удельной поверхности, какую объем этих пор составляет от общего объема пор. Более точным было бы вычислять величину доступной поверхности, например, как разность общей удельной поверхности и поверхности крупных пор. Последнюю легко вычислить из данных табл. 2 цитируемой работы по формуле.

$$S_{\text{ультрапор}} = \frac{P}{100} \frac{v_u}{v_s} \frac{2}{5 \cdot 10^{-10}} \left(\frac{m^2}{\text{см}^3 \text{ катализатора}} \right)^*, \quad (1)$$

полученной в предположении, что средняя величина радиуса ультрапор равна приблизительно 5 Å.

Относя активность катализаторов к уточненным таким путем значениям величины доступной поверхности катализаторов, мы получим уточненные значения величины активности единицы поверхности. Они будут расходиться между собой уже не в $0,125/0,097 = 1,29$ раза, а в $0,316/0,150 = 2,1$ раза. Такое расхождение, не обесценивая полностью вывода авторов об одинаковости величин удельной активности изученных катализаторов, указывает, однако, на необходимость дальнейшего уточнения наблюдаемых явлений. Вопрос об однородности функции распределения активных центров и неизменности свойств поверхности алюмосиликатных катализаторов представляет большой интерес как в научном, так и в практическом отношении.

* В обозначениях авторов: P — пористость, v_u и v_s — соответственно, объем ультрапор и общий объем пор.

Представляет также интерес вопрос о том, в какой мере однородность и постоянство свойств поверхности алюмосиликатов сохраняются при изменении пористой структуры образцов, при их термическом старении и т. п.

С целью изучения постоянства свойств поверхности алюмосиликатных катализаторов нами были исследованы три образца синтетических алюмосиликатов одинакового состава, но различавшиеся между собой пористой

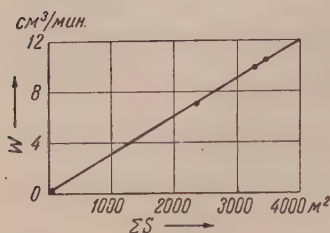


Рис. 1. Зависимость скорости образования кумола W от общей поверхности катализатора $\Sigma S = \Delta SV$

структурой и насыпным весом. Их каталитическая активность изучалась на примере распада изопропилбензола (кумола) в проточной системе при 400° при скоростях подачи 1,1, 1,2 см^3 кумола/час $\cdot \text{см}^3$ катализатора. Объем катализаторной зоны 10 см^3 . Мерой скорости реакции служила суммарная скорость образования газообразных продуктов. Пористая структура изучалась посредством измерения изотермической адсорбции паров бензола при $16,5^\circ$ волюмометрическим методом. Величина удельной поверхности определялась по формуле Брунауэра, Эмметта и Теллера.

В табл. 1 приведены результаты измерений скорости крекинга кумола на этих же образцах алюмосиликатов: данные, характеризующие пористую структуру образцов и величины их удельной поверхности; значения величины общей поверхности катализатора, засыпанного в реактор, равные произведению величины удельной поверхности образца S на насыпной вес Δ и объем засыпки катализатора $V = 10 \text{ см}^3$, а также величины скорости газообразования как непосредственно наблюдаемые на опыте, так и отнесенные к единице веса испытуемого катализатора и к величине суммарной поверхности загруженного в реактор образца. На рис. 1 скорость реакции представлена в зависимости от величины поверхности порции катализатора, загруженной в реактор. Как видно на рис. 1, экспериментальные точки лежат на прямой, идущей в начале координат.

Таблица 1

| № катализатора | $S, \frac{м^2}{г}$ | Диаметр пор в Å | | | Распределение объема пор в % | | Насыпн. вес $\Delta, \frac{г}{см^3}$ | Общ. поверхн. катализатора в реакторе $м^2$ | Скорость образ. газа в $см^3/мин$ | | |
|-----------------------|--------------------|-----------------|--------|--------|------------------------------|----------------|---|---|-----------------------------------|---------------------|-------------------------|
| | | до 30 | 30—150 | до 150 | до 30 Å | от 30 до 150 Å | | | общ. | на 1 г катализатора | на 1 $м^2$ уд. поверхн. |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| Объемы пор в $см^3/г$ | | | | | | | | | | | |
| 6-к | 456 | 0,262 | 0,106 | 0,368 | 71 | 29 | 0,75 | 3420 | 10,5 | 1,4 | $3,06 \cdot 10^{-3}$ |
| 8-к | 282 | 0,173 | 0,024 | 0,197 | 88 | 12 | 0,83 | 2340 | 7,14 | 0,86 | $3,05 \cdot 10^{-3}$ |
| 14-к | 496 | 0,252 | 0,173 | 0,425 | 59,5 | 41,5 | 0,66 | 3280 | 10 | 1,53 | $3,06 \cdot 10^{-3}$ |

Таким образом, скорость каталитического крекинга кумола на изученных алюмосиликатных катализаторах прямо пропорциональна суммарной поверхности испытуемого образца:

$$W = KSV\Delta, \quad (2)$$

где W — скорость газообразования (см^3 газа/мин., $K = 3,06 \cdot 10^{-3}$ — константа скорости реакции, равная скорости газообразования на 1 м^2 поверхности катализатора при 400° и атмосферном давлении; S — удельная поверхность катализатора ($\text{м}^2/\text{г}$), Δ — насыпной удельный вес катализатора ($\text{г}/\text{см}^3$), V — объем реакционного пространства реактора, заполненный катализатором (см^3).

Отсюда следует, что, в согласии с результатами А. В. Агафонова и М. А. Калико, каталитическая активность единицы доступной поверхности (функция распределения центров поверхности по активности) алюмосиликатных катализаторов по отношению к крекингу кумола одинакова у всех трех из-ученных образцов, сильноотличающихся между собой по пористой структуре, ельная поверхность образца 8-К равна $282 \text{ м}^2/\text{г}$, в то время как удельная поверхность образца 14-К достигает $496 \text{ м}^2/\text{г}$.

Из сказанного следует, что мерой каталитической активности A алюмо-ликатов данного химического состава в отношении крекинга углеводоро-в является произведение удельной поверхности образца на его насыпной с:

$$A = S\Delta. \quad (3)$$

Ленинградский
научно-исследовательский институт
по переработке нефти и получению
искусственного жидкого топлива

Поступило
12 XI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. В. Киселев, Сборн. Методы исследования структуры высокодисперсных и ристых тел, Изд. АН СССР, 1953, стр. 86. ² А. М. Баллод, И. В. Пацевич пр., ДАН, 78, № 3, 509 (1951); К. В. Топчиева, И. Ф. Москвская, ДАН, 101, 3, 517 (1955). ³ А. В. Агафонов, М. А. Калико, ЖОХ, 19 39 (1949).

С. Д. БАЛАХОВСКИЙ и Н. Н. ДРОЗДОВА

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ КАРОТИНОИДОВ (ВИТАМИН А, РЕТИНЕН И МЕДЬ)

(Представлено академиком В. А. Энгельгардтом 20 IV 1956)

Исследование роли меди и ее значения в организме представляет интерес при изучении механизма действия каротиноидов, поскольку ряд характерных проявлений А-авитаминоза заставляет предполагать нарушение медного обмена. Так, например, показано, что у животных, лишенных меди, кератинизация (превращение прокератина в кератин) в волосяных фолликулах сильно задерживается в результате замедления катализируемой медью реакции превращения тиоловых групп в дисульфидные; введение меди в организм и даже местное применение меди возвращает кератинизацию к норме (^{1,2}). Высказывались предположения о существовании медьсодержащего фермента, играющего роль в процессе кератинизации.

Принято считать, что ксерофтальмия, нарушение размножения, поражения эпителия ряда органов и возникающая отсюда повышенная чувствительность к инфекции являются результатом процесса ороговения эпителиальных клеток и их последующей десквамации (³).

Работами на тканевых культурах показано, что введение больших количеств витамина А в питательную жидкость угнетает кератинизацию, которая возвращается к норме при нормализации состава питательной жидкости (⁴).

Предыдущими работами было показано наличие антагонизма между каротиноидами и Cu. Примером может служить то, что каталитическая активность меди — способность ее активировать некоторые окислительные процессы, например окисление аскорбиновой кислоты — тормозится коллоидным каротином. Аналогичное торможение наблюдается и в отношении медных ферментов, а именно аскорбиноксидазы (^{5,6}).

В настоящем исследовании мы покажем, что тормозить активность меди как ионной, так и связанной с белком, например в молекуле фермента, может не только каротин, но и фрагменты его молекулы — витамин А и ретилен. Нам представляется, что эти опыты могут способствовать пониманию механизма действия витамина А и возникновения некоторых признаков А-авитаминоза.

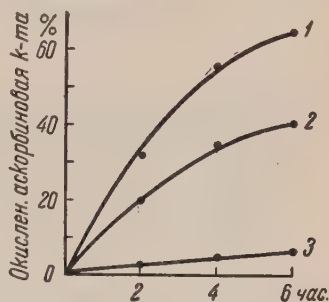


Рис. 1. Влияние витамина А на каталитическое окисление аскорбиновой кислоты медью. Условия опыта: pH 6,8; $T = 22^\circ$; молярные отношения: аскорбиновая кислота 10 000, витамин А 50, медь 1. 1 — аскорбиновая кислота (2 мл, 0,02 М) + медь (0,256 мл, 0,4 мг % раствор сульфата); 2 — аскорбиновая кислота (2 мл, 0,02 М) + медь (0,256 мл, 0,4 мг % раствор сульфата) + витамин А (3 мл, 1,9 мг %); 3 — аскорбиновая кислота (2 мл, 0,02 М)

Опыты ставились с водно-коллоидными растворами витамина А и ретинена. Аскорбиновая кислота определялась титрованием иодом.

Первая серия опытов была поставлена с концентратом витамина А, содержащим 1 000 000 и. е./г. Водно-коллоидный раствор витамина А готовился тем же способом, что и водно-коллоидный каротин (⁵). Раствор ретинена получался по способу, описанному в работе (⁷).

Опыты с витамином А. В серию колбочек одинакового размера и объема вводились следующие растворы: раствор аскорбиновой кислоты (субстрат), раствор меди в виде сульфата или аланината, буферный раствор и водно-коллоидный раствор витамина А. В контроле отсутствовал витамин А.

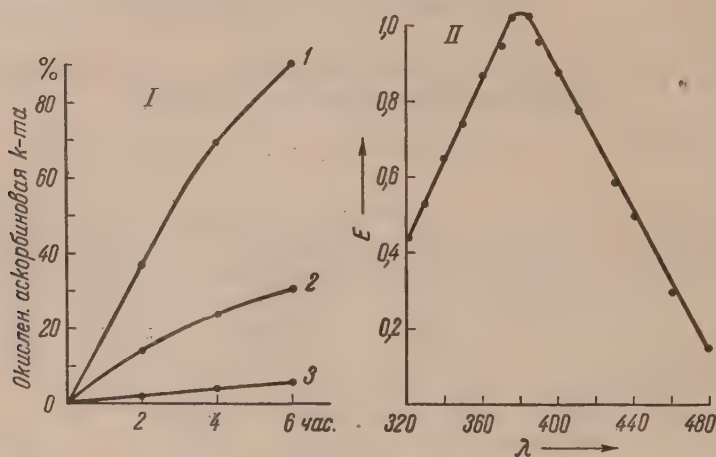


Рис. 2. I—влияние ретинена на каталитическое окисление аскорбиновой кислоты медью. Условия опыта: pH 6,8; $T=37^{\circ}$; молярные отщиснения: аскорбиновая кислота 10 000, ретинен 8,3, медь 1. I—аскорбиновая кислота (2 мл, 0,02 M)+медь (0,256 мл, 0,5 мг% раствор сульфата); 2—аскорбиновая кислота (2 мл, 0,02 M)+медь (0,256 мл, 0,4 мг% раствор сульфата)+ретинен (2 мл, 0,5 мг%); 3—аскорбиновая кислота (2 мл, 0,02 M). II—Спектральная кривая ретинена, примененного в опыте

Опыты проводились при pH 6,8, при комнатной температуре и при температуре 37° в термостате. Примером может служить опыт, представленный на рис. 1. Как видно из хода кривых, витамин А значительно тормозит окисление аскорбиновой кислоты, обусловленное ионами меди. В 9 аналогичных опытах мы получили подобный же эффект.

Опыты с ретиненом. Таким же образом были поставлены исследования с ретиненом. Влияние ретинена на каталитическое окисление аскорбиновой кислоты под действием меди наглядно видно из рассмотрения кривых на рис. 2, I. Из этого опыта следует, что 1 моль ретинена за 4 часа защитил от окисления около 540 мол. аскорбиновой кислоты (принцип расчета см. (⁵)). Отсюда можно заключить, что наблюдаемое торможение окисления не может быть объяснено конкуренцией за кислород. К подобному выводу мы пришли уже раньше, исследуя тормозящее действие каротина на каталитическую активность меди (⁵). На рис. 2, II дана спектральная кривая ретинена, примененного в данном опыте. Аналогичные результаты были получены нами на других субстратах манометрическим методом: например, чувствительной к медному катализу реакцией является окисление цистеина в цистин; это каталитическое ускорение тормозится коллоидными растворами витамина А — ацетата и ретинена.

Действие витамина А и ретинена на аскорбиноксидазу. Для опытов по выяснению влияния этих каротиноидов на активность аскорбиноксидазы использовался как очищенный фермент (⁸), так и натуральный кабачковый сок. Из опыта, приведенного на рис. 3,

видно, что витамин А снижает также и каталитическую активность фермента, содержащего медь — аскорбиноксидазы.

На рис. 4 приведен опыт, поставленный с целью выяснения действия ретинена на активность аскорбиноксидазы. Из рассмотрения кривых на рис. 4 видно, что ретинен активно тормозит ферментативное окисление аскорбиновой кислоты. Так, из расчета результатов данного опыта следует, что 1 моль ретинена за 4 часа защищает от окисления в случае использования кабачкового сока 153 моля аскорбиновой кислоты и в случае использования очищенного фермента 109 мол.

Как уже было сказано, из опубликованных в литературе работ следует, что процесс кератинизации стимулируется медью и угнетается избыт-

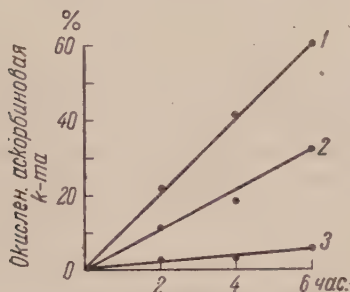


Рис. 3

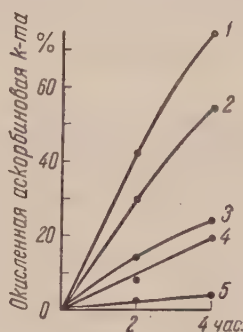


Рис. 4

Рис. 3. Влияние витамина А на активность аскорбиноксидазы. Условия опыта: рН 6,8; $T=22^{\circ}$; молярные отношения: аскорбиновая кислота 200, витамин А 1. 1 — аскорбиновая кислота (2 мл, 0,02 М) + раствор фермента (0,1 мл); 2 — аскорбиновая кислота (2 мл, 0,02 М) + раствор фермента (0,1 мл) + витамин А (3 мл, 1,9 мг%); 3 — аскорбиновая кислота (2 мл, 0,02 М)

Рис. 4. Влияние ретинена на активность аскорбиноксидазы. Условия опыта: рН 6,8; $T=28^{\circ}$; молярные отношения: аскорбиновая кислота 300, ретинен 1. 1 — аскорбиновая кислота (2 мл, 0,02 М) + кабачковый сок (0,2 мл); 2 — аскорбиновая кислота (2 мл, 0,02 М) + раствор фермента (0,2 мл); 3 — аскорбиновая кислота (2 мл, 0,02 М) + кабачковый сок (0,2 мл) + ретинен (2 мл, 2 мг%); 4 — аскорбиновая кислота (2 мл, 0,02 М) + кабачковый сок (0,2 мл) + ретинен (2 мл, 2 мг%); 5 — аскорбиновая кислота (2 мл, 0,02 М)

ком витамина А. При сопоставлении этих литературных данных с результатами настоящих и предыдущих наших исследований, обнаруживших способность некоторых каротиноидов угнетать каталитическую активность меди, возникает предположение, что в основе одной из ведущих функций витамина А лежит регуляция каталитической активности меди в организме.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
7 VI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. R. Marston, *Physiol. Rev.*, **32**, 1, 66 (1952).
- ² А. О. Войнар, Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека, 1953, стр. 208.
- ³ Б. А. Кудряшов, Биологические основы учения о витаминах, 1948, стр. 267.
- ⁴ Н. Fell, E. Mellonby, *J. Physiol.*, **119**, 470 (1953).
- ⁵ С. Д. Балаховский, Н. Н. Дроздова, В. Н. Федорова, Биохимия, **18**, 1, 112 (1953).
- ⁶ С. Д. Балаховский, Н. Н. Дроздова, В. Н. Федорова, ДАН, **87**, № 3, 453 (1952).
- ⁷ С. Д. Балаховский, Д. Е. Рывкина, В. Н. Федорова, ДАН, **93**, № 5, 869 (1953).
- ⁸ S. Johnson, S. Zilva, *Biochem. J.*, **31**, 438 (1937).

И. С. ЛУКОМСКАЯ

РАСЩЕПЛЕНИЕ ИЗОМАЛЬТОЗЫ В ЖИВОТНЫХ ТКАНЯХ

(Представлено академиком А. И. Опариным 8 II 1956)

Гидролитический распад полисахаридов типа гликогена в животных тканях происходит под действием α -амилазы и мальтазы. В результате действия этих двух ферментов образуется свободная глюкоза и остаточные α -декстрины. α -Декстрины представляют собой разветвленные олигосахариды, содержащие α -1,6-связь^(1,2) и устойчивые к действию α -амилазы. Как происходит дальнейший распад α -декстринов в животном организме, оставалось неясным.

Изучая расщепление крахмала в кишечном тракте свиньи, Ларнер и Мак Никл^(3,4) выделили из слизистой кишечника фермент, названный ими олиго-1,6-глюкозидазой, расщепляющий изомальтозу, панозу и более крупные α -декстрины.

Казалось вероятным, что в тканях животных с более или менее выраженным гидролитическим характером распада гликогена должны быть ферменты типа олиго-1,6-глюкозидазы, расщепляющие изомальтозу и другие α -декстрины.

В данной работе исследовалось расщепление животными тканями простейшего α -декстрина, содержащего α -1,6-связь, дисахарида изомальтозы, которая, по мнению Мейера и Гонона⁽⁵⁾, является единственным продуктом полного гидролиза разветвленного полисахарида под действием α -амилазы.

Изомальтоза получалась из продуктов частичного гидролиза клинического декстрана (интрадекса) по методу Бэкон и Бэкона⁽⁶⁾.

6 г высушенного клинического декстрана растворялись в воде. К раствору прибавлялась 1 *n* H₂SO₄ до конечной концентрации 0,09 *n* и объем доводился до 100 мл. Гидролиз проводился при 100° в течение 5 час. По окончании гидролиза раствор нейтрализовался Ba(OH)₂. Осадок сернокислого бария удалялся и к раствору добавлялось 3 объема спирта для осаждения крупномолекулярных продуктов гидролиза декстрана. Оставшийся после удаления осадка раствор упаривался под вакуумом, после чего продукты гидролиза разделялись методом нисходящей бумажной хроматографии. В качестве растворителя применялась смесь: бутиловый спирт — уксусная кислота — вода (4 : 1 : 5).

Сахара проявлялись раствором гидрофталата анилина. Пятна, соответствующие по положению изомальтозе, вырезались и экстрагировались горячей водой. Экстракт упаривался под вакуумом и вторично разделялся на составные части при помощи бумажной хроматографии.

Изомальтозные пятна элюировались горячей водой, элюат упаривался под вакуумом до сухого состояния и хранился в эксикаторе над CaCl₂. Полученный препарат изомальтозы, согласно данным хроматографического анализа, не содержал примесей других сахаров.

Опыты ставились с ферментными препаратами, полученными из различных органов кролика. Кролик убивался обезглавливанием, соответствующий орган быстро извлекался, взвешивался и гомогенизировался при 0° с двойным объемом холодной дистиллированной воды. После 20—30-ми-

ной экстракции на холоду раствор центрифугировался, осадок отбрасывался.

К центрифугату добавлялся сухой сернокислый аммоний до 0,4 насыщения. Через 15 мин. фракция 0,4 насыщения удалялась центрифугированием. Раствор донасыщался сернокислым аммонием до 0,8 насыщения. Через 15 мин. раствор центрифугировался, жидкость сливалась, осадок взбалтывался с небольшим количеством воды. Диализовался против водопроводной воды в течение нескольких часов. Оставший при диализе осадок удалялся центрифугированием. Полученный препарат фермента после двух- или трехкратного переосаждения сернокислым аммонием диализовался против дистиллированной воды в течение 12 час.

При получении ферментных препаратов из печени, содержащей большие количества гликогена, последний удалялся добавлением профильтрованной ионной α -амилазы, которая, как известно, не расщепляет изомальтозу⁽³⁾.

В некоторых опытах использовались фракции 0,4—0,7 и 0,5—0,7 насыщения. Препараты ферментов хранились при 0°.

В качестве субстрата бралась изомальтоза. О расщеплении изомальтозы судили при помощи хроматографического метода и по нарастанию редукции. Разделение сахаров методом бумажной хроматографии проводилось так же, как при получении изомальтозы. Редукция определялась методом Седгорна-Иенсена.

Полученные данные приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 1

Энзиматический распад изомальтозы

| Время инкубации | Мышцы. Опыт 1. Фракция 0,4—0,7 насыщения | | | Мышцы. Опыт 2. Фракция 0,4—0,8 насыщения | | | Печень. Опыт 3. Фракция 0,5—0,7 насыщения | | |
|-----------------|--|----------------------------------|-----------------------------|--|----------------------------------|-----------------------------|---|----------------------------------|-----------------------------|
| | редукция в мг глюкозы | нарастание редукции в мг глюкозы | расщепление изомальтозы в % | редукция в мг глюкозы | нарастание редукции в мг глюкозы | расщепление изомальтозы в % | редукция в мг глюкозы | нарастание редукции в мг глюкозы | расщепление изомальтозы в % |
| 0 | 0,490 | | | 0,560 | | | 0,460 | | |
| 1 | 0,650 | 0,160 | 32,7 | | | | 0,550 | 0,090 | 19,6 |
| 3 | 0,710 | 0,220 | 44,9 | | | | | | |
| 4 | 0,750 | 0,260 | 53,1 | 0,660 | 0,100 | 17,8 | 0,680 | 0,220 | 47,8 |
| 6 | 0,800 | 0,310 | 63,2 | | | | | | |
| 24 | | | | 0,900 | 0,340 | 60,7 | | | |

Состав проб. Опыт № 1: 0,1 мл раствора изомальтозы + 5,5 мл ферментного препарата мышц. Опыт № 2: 0,1 мл раствора изомальтозы + 1 мл ферментного препарата мышц. Опыт № 3: 0,1 мл изомальтозы + 1 мл ферментного препарата печени. 0,1 мл раствора изомальтозы содержал около 1 мг изомальтозы. Инкубация проводилась при 36° и pH 7,0. Параллельно с опытными пробами ставились контрольные, но так как редукция в контрольных пробах при инкубации не нарастала, то эти дан-

ные в таблице не приводятся. Расчет редукции в опыте 1 производился на объем в 5 мл, в опытах 2 и 3 — на 1 мл.

Как видно из табл. 1, через 1 час инкубации (опыты 1 и 3) расщеплялось от 20 до 30% изомальтозы, за 4 часа около 50%. При более длительных сроках инкубации расщепление изомальтозы достигало 75%.

На рис. 1 приводятся результаты расщепления изомальтозы ферментами мышц и печени, полученные хроматографическим методом. До инкубации на хроматограмме наблюдалось только одно пятно изомальтозы (рис. 1, *II*). По мере расщепления изомальтозы выявлялось второе пятно, соответствующее глюкозе (рис. 1, *III* и *IV*). Одновременно изменялась интенсивность окраски пятна изомальтозы (рис. 1, *II*, *III*, *IV*). Удлинение периода инкубации приводило к полному исчезновению пятна изомальтозы. Никаких других пятен, кроме глюкозы, при инкубации изомальтозы с ферментными препаратами не обнаруживалось.

Полученные препараты ферментов расщепляли наряду с изомальтозой также и декстран. Однако хранение ферментов в течение 6 дней при pH 7,0—7,2 и температуре 0° приводило к полной потере способности ферментных препаратов расщеплять декстран, в то время как изомальтозная активность сохранялась неизменной, что дает основание считать, что расщепление декстрана и изомальтозы осуществляется двумя различными ферментами. Помимо печени и мышц, изомальтоза расщеплялась ферментными препаратами из почек и селезенки (за 3 часа инкубации распад изомальтозы составлял около 25%).

Таким образом в печени, мышцах, почках и селезенке обнаружен фермент, расщепляющий изомальтозу. Фермент по ряду свойств близок к олиго-1,6-глюкозидазе, открытой в слизистой кишечника (³), но отличается от *R*-энзима и амило-1,6-глюкозидазы, которые не расщепляют изомальтозы (^{7,4}).

На основании полученных данных можно сказать, что расщепление изомальтозы и декстрана происходит под действием двух различных ферментов.

Приношу глубокую благодарность Е. Л. Розенфельд за руководство и помощь в работе.

Лаборатория физиологической химии
Академии наук СССР

Поступило
7 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. J. Whelan, P. J. P. Roberts, *Nature*, **170**, 748 (1952). ² K. Myrbäck, E. Willstaedt, *Ark. Kemi*, **6**, 417 (1954). ³ J. Larner, C. M. McNickle, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4747 (1954). ⁴ J. Larner, C. M. McNickle, *J. Biol. Chem.*, **215**, 723 (1955). ⁵ K. H. Meyer, W. E. Gonon, *Helv. Chim. Acta*, **34**, 308 (1951). ⁶ E. E. Vason, J. S. D. Vason, *Biochem. J.*, **58**, 396 (1954). ⁷ S. Peat, W. J. Whelan et al., *J. Chem. Soc.*, 1954, 4440.

Б. А. РУБИН и М. Е. ЛАДЫГИНА

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ЦИТОХРОМОКСИДАЗЫ РАСТЕНИЙ

(Представлено академиком А. И. Опариным 6 I 1956)

Имеющиеся в литературе данные о роли цитохромоксидазы в жизнедеятельности растительного организма противоречивы. Ряд авторов считает, что цитохромоксидаза принимает участие в дыхании лишь эмбриональных тканей (¹⁻³). С другой стороны, в литературе имеются указания на высокую активность цитохромоксидазы в тканях взрослых растений (⁴⁻⁷). Выяснение биологической роли цитохромной системы в растительном организме настоятельно требует предварительного изучения ряда частных вопросов. Сюда относится, например, вопрос о внутриклеточной локализации цитохромоксидазы и зависимости действия ее от парциального давления кислорода. Эти вопросы и служили предметом изучения в настоящей работе.

Исследованиями Н. М. Сисакяна установлено, что в процессе старения растительного организма изменяется прочность связи различных энзимов с протеидным комплексом пластид. Так, например, было показано изменение типа связи инвертазы с протеидным комплексом пластид в процессе хранения сахарной свеклы. Уже после 4-месячного хранения существенно увеличивается количество свободной и непрочно связанной инвертазы за счет уменьшения содержания прочно связанного фермента (⁸).

При современном состоянии экспериментальной техники единственно надежным путем для разделения клеточных структур служит метод дифференциального центрифугирования. При помощи этого метода, который, впрочем, не свободен от некоторых недостатков, проведен ряд исследований, касающихся проблемы распределения ферментов в клетке. Эти исследования приводят к выводу, что каждый вид клеточных структур характеризуется содержанием специфических ферментных систем (⁹). По вопросу о локализации цитохромоксидазы в клетке нет единой точки зрения. Ряд исследователей без достаточных к тому оснований утверждает, что цитохромоксидаза связана только с митохондриями (^{9,10}). Наряду с этим имеются работы, в которых цитохромоксидазная активность обнаруживается в пластидах (¹¹⁻¹³).

Объектом наших исследований служили корни сахарной свеклы, листья и корни проростков ячменя. Мы изучали активность цитохромоксидазы в срезах, в клеточных структурах и в соке после центрифугирования. Клеточные структуры из корней сахарной свеклы изолировались по методу Вечера (¹⁴). Этот метод, как мы установили при помощи микроскопических исследований, не позволяет полностью отделить пластиды от митохондрий, а дает смесь этих органоидов. Пластиды же из листьев и корней ячменя получались методом дифференциального центрифугирования. Выделенные нами клеточные структуры, пластиды и сок после центрифугирования контролировались при помощи фазово-контрастного микроскопа. Активность цитохромоксидазы определялась в аппарате Варбурга путем измерения количества кислорода, потребляемого системой цитохром С—гидрохинон-ферментная суспензия (или сок, пластиды) при ингибировании полифенолоксидазы На-диэтилдитиокарбаматом.

Активность цитохромоксидазы в зависимости от локализации была подробно изучена на листьях и корнях проростков ячменя. Установлено, что как в листьях, так и в корнях ячменя цитохромоксидазной активностью обладают и пластиды и цитоплазма (табл. 1). На начальных этапах развития ячменя цитохромоксидаза в листьях сосредоточена по существу нацело в пластидах, на долю же цитоплазмы* приходится 3—7% от общей активности клетки.

Таблица 1

Активность цитохромоксидазы в листьях ячменя (средняя по трем концентрациям: 1; 5; 10% O_2)

| Возраст проростков в днях | Суммарн. активн. цитохр. сока и пластид. в μ л поглощ. O_2 на 1 г | Активн. цитохр. пластид | | Активн. цитохр. сока | |
|---------------------------|---|-------------------------|--|----------------------|--|
| | | в % от суммарн. | в μ л поглощ. O_2 на 1 г листьев | в % от суммарн. | в μ л поглощ. O_2 на 1 г листьев |
| 8 | 17,1 | 92,4 | 15,8 | 7,6 | 1,3 |
| 12 | 19,4 | 96,9 | 18,8 | 3,1 | 0,6 |
| 18 | 27,2 | 62,9 | 17,1 | 37,1 | 10,1 |
| 22 | 34,9 | 55,8 | 19,5 | 44,2 | 15,4 |

В процессе развития это соотношение существенно меняется. На фоне увеличения общей активности цитохромоксидазы активность оксидазы сока, составляющая у 8-дневных проростков 7,6% от общей активности, возрастает у 22-дневных проростков до 44,2%. Доля, приходящаяся на цитохромоксидазу пластид, падает с 92,4 до 55,8%. Активность же цитохромоксидазы, выраженная в абсолютных величинах, в пластидах остается почти неизменной в процессе развития проростков, тогда как в соке она сильно возрастает: у 22-дневных по сравнению с 8-дневными проростками почти в 12 раз.

Следовательно, увеличение суммарной активности цитохромоксидазы, имеющее место в процессе развития проростков ячменя, происходит почти исключительно за счет увеличения активности цитохромоксидазы сока.

Из изложенного следует, что связь цитохромоксидазы с пластидами и цитоплазмой очень нестабильна. Опыты показывают, что соотношение активности цитохромоксидазы сока и пластид в процессе развития существенно меняется. Со старением проростков в листьях ячменя наблюдается значительное увеличение активности цитохромоксидазы сока при сравнительно стабильной активности цитохромоксидазы пластид. Повидимому, мы имеем дело с двумя формами фермента (одна — связанная с пластидами, другая — с цитоплазмой). Цитохромоксидаза, адсорбированная на пластидах, более стабильна в процессе развития, чем цитохромоксидаза сока, которая очень сильно меняет свою активность. Следовательно, в процессе индивидуального развития растений имеют место закономерные изменения характера распределения цитохромоксидазы между отдельными элементами клетки. Можно предположить, что различные формы одного и того же фермента неравноценны в физиологическом отношении.

Чтобы пролить свет на этот вопрос, мы предприняли изучение активности цитохромоксидазы суспензии, пластид и центрифугата в зависимости от парциального давления кислорода. Опыты показали, что зависимость действия цитохромоксидазы от концентрации кислорода неодинакова у фермента в пластидах и фермента, находящегося в соке, не подвергнувшегося

* Под цитоплазмой в данном случае имеется в виду сок, полученный после осаждения пластид и митохондрий. Отсутствие этих органоидов устанавливалось, как уже указывалось, при помощи фазово-контрастного микроскопа.

трифугированию (рис. 1). Цитохромоксидаза суспензии обладает гораздо более высоким средством к кислороду, чем цитохромоксидаза пластид.

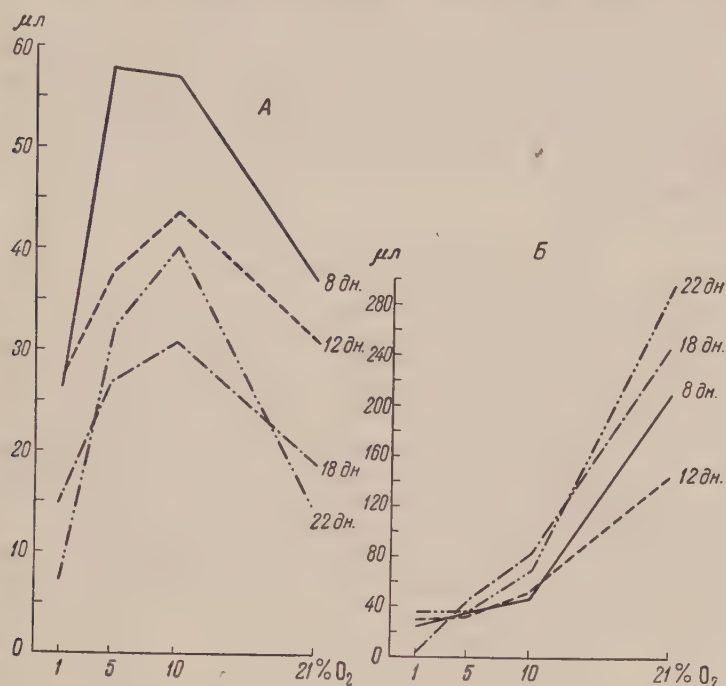


Рис. 1. Активность цитохромоксидазы в листьях ячменя в зависимости от парциального давления кислорода (в μl поглощенного O_2 на 1 г сырого веса за 1 час). А — суспензия, Б — пластиды

тимальной для фермента, находящегося в суспензии, является концентрация 10%. Дальнейшее повышение концентрации кислорода вызывало снижение активности цитохромоксидазы. Иным характером зависимости от концентрации кислорода обладает цитохромоксидаза пластид — активность фермента находится в прямой зависимости от повышения концентрации кислорода в среде.

В опытах, проведенных с корнями сахарной свеклы, установлено, что клеточные структуры, выделенные из корней как свежесобранной свеклы, так и хранящейся, характеризуются прямой зависимостью активности цитохромоксидазы от парциального давления кислорода (рис. 2). В соке же оптимальная активность цитохромоксидазы наблюдается при 10%

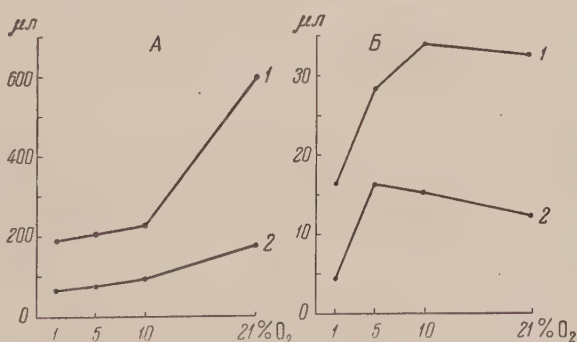


Рис. 2. Активность цитохромоксидазы в корнях сахарной свеклы в зависимости от парциального давления кислорода (в μl поглощенного O_2 на 1 г сырого веса за 1 час). А — клеточные структуры, Б — сок. 1 — свежесобранная свекла, 2 — хранящаяся

концентрации кислорода. Столь отчетливо выраженные различия в характере действия кислородного фактора на действие цитохромоксидазы в зависимости от ее локализации в клетке могут быть обусловлены лишь тем, что в живой клетке фермент этот действительно находится в различных состояниях.

Эти данные согласуются с имеющимися в литературе материалами по другим ферментам, в том числе и с данными по цитохромоксидазе (^{15,17}).

Полученные нами результаты не исчерпывают полностью проблемы локализации цитохромоксидазы в растительной клетке. В дальнейшем необходимо более детально изучить вопрос о наличии цитохромоксидазы в митохондриях и ультраструктурах клетки и в полностью лишенной структурных элементов цитоплазме. Эти вопросы служат предметом наших исследований в настоящее время.

Институт биохимии
Академии наук СССР

Поступило
27 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. М. Михлин, П. А. Колесников, Биохимия, **12**, 452 (1947). ² J. Margot, D. Goddard, Proc. Roy. Soc. Acad. Sci., **8**, 28 (1941). ³ H. Albitz, B. Eiche, Am. J. Bot., **30**, № 1, 18 (1943). ⁴ Б. А. Рубин, Е. В. Арциховская, Т. М. Иванова, Сборн. Биохимия плодов и овощей, **1**, 30 (1943). ⁵ Н. М. Сисакян, И. И. Филиппович, ДАН, **67**, № 3, 517 (1949). ⁶ H. Leavelle, A. Schade et al., Arch. Biochem., **19**, 2, 273 (1948). ⁷ A. J. Rosenberg, J. Ducet, Proc. Roy. Soc., **E**, **125**, 187 (1949). ⁸ Н. М. Сисакян, Биохимические свойства пластид, Сообщ. и доклады на III Междунар. конгрессе, Брюссель, 1—6 VIII, Изд. АН СССР, М., 1955. ⁹ D. Goddard, E. Stafford, Ann. Rev. of Plant Physiol., **5**, 115 (1954). ¹⁰ C. R. Stocking, Am. J. Bot., **39**, 283 (1952). ¹¹ K. Paech, E. Krech, Planta, **41**, 391 (1952). ¹² T. E. Weier, C. R. Stocking, Bot. Rev., **18**, 14 (1952). ¹³ J. H. McClelland, Am. J. Bot., **40**, 260 (1953). ¹⁴ А. С. Вечер, Биохимия, **12**, 196 (1947). ¹⁵ F. G. Hopkins, E. J. Morgan, C. Lutwak-Mann, Nature, **143**, 556 (1929). ¹⁶ P. M. Nossel, Biochem. J., **57**, 62 (1954).

Г. К. ШИПИЦИНА и О. С. ЕМЕЛЬЯНОВА
О ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ
СПЕЦИФИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ТУЛЯРЕМИЙНОГО МИКРОБА
И ВИРУЛЕНТНОСТЬЮ КУЛЬТУРЫ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 5 II 1956)

В задачу настоящего исследования входило изучение химического состава специфических веществ авирулентного штамма туляремиийного микроба с целью сравнения его с составом ранее изученного нами антигена вирулентного штамма № 21 *Bacterium tularense* (S-форма), смертельная доза которого для белых мышей составляла 1 микробную клетку по стандарту КИ (1). Авирулентный R-вариант, полученный из этого же штамма № 21 в результате 250 пересевов на агаре, значительно отличается по морфологии колоний, безвреден для белых мышей в дозе 1 млрд. микробных клеток, иммуногенен, агглютинируется противотуляремиийной сывороткой, хотя отличается характером агглютинации, сохраняет серологическую активность в реакции преципитации и специфические аллергенные свойства.

Извлечение специфических веществ производилось из сухой, обезжиренной микробной массы трихлоруксусной кислотой по модифицированному методу Буавена (1). Выход специфических веществ из авирулентного штамма составлял 2,80% от сухой исходной микробной массы. При выделении специфических веществ из вирулентной формы выход их был в два раза выше (5,95%). Выделенное из авирулентного штамма вещество очищалось многократным переосаждением из водного раствора 96% спиртом и затем порошком (2).

Содержание фракций (в %)

Таблица 1

| Специфические вещества | Фракции | | | | |
|-----------------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|
| | I | II | III | IV | V |
| из вирулентного штамма | 5,98 | 31,37 | 13,38 | 34,45 | 13,80 |
| из авирулентного штамма | 0 | 76,01 | 0 | 0,41 | 22,94 |

Вещество из авирулентного штамма, разведенное 1 : 500, преципитировалось слабо, тогда как антиген из вирулентного штамма, разведенный 1 : 800 000, отчетливо преципитировался противотуляремиийной сывороткой (титр 1 : 6000). При внутрикожном введении иммунным против туляремии морским свинкам и кроликам в дозе 0,01 мг вещество проявляло аллергенные свойства.

Для изучения химического состава, а также для выяснения возможности выделения на отдельные компоненты, специфическое вещество из вирулентного штамма *B. tularense* подвергалось гидролизу 0,1 N уксусной кислотой при нагревании.

Антигенный комплекс вирулентного штамма туляремиийного микроба после кислотного гидролиза разделяется на пять фракций: I — «белок»; II — прочный комплекс белка — полисахарида — нуклеиновых кислот; III — прочный полисахаридно-белковый комплекс; IV — липиды; V — остаток (низкомолекулярные продукты частичного гидролиза исходного вещества) (1).

Характерной особенностью антигена вирулентного штамма *B. tularense*,

помимо наличия двух сложных компонентов (фракции II и III), является исключительно высоким содержание липидного компонента (до 34%). При аналогичном фракционировании гидролизатов специфического вещества авирулентного штамма мы выделили из них только два компонента: фракции II и V. Фракции I и III в этом случае полностью отсутствовали в то время как фракция IV (липиды) была обнаружена в ничтожно малых количествах (см. табл. 1). Аналитические данные, представленные во всех таблицах, выражены в процентах от сухого веса препаратов.

Главная составная часть (фракция II) специфического вещества авирулентного штамма по своим химическим показателям очень близка к исходному препарату. В ней обнаруживается лишь незначительное увеличение количества редуцирующих веществ при одинаковом содержании фосфора и азота (см. табл. 2).

Таблица 2

| Препараты | Штамм B. tularensis | Общий азот | Общий фосфор | Редуцирующие вещества (после гидролиза) | Гексозамин |
|------------------|------------------------|---------------|------------------|---|------------|
| Исходный антиген | Вирулентный . . | 7,35 | 1,18 | 20,16 | 10,86 |
| | Авирулентный . . | 8,79 | 4,67 | 36,17 | 0 |
| I фракция | Вирулентный . . | 8,50 | 1,44 | 5,12 | 0 |
| | Авирулентный . . | — | — | — | — |
| II фракция | Вирулентный . . | 8,55 | 1,53 | 28,50 | 13,44 |
| | Авирулентный . . | 8,12 | 4,56 | 38,71 | 0 |
| III фракция | Вирулентный . . | 9,52 | 0,55 | 25,04 | 20,17 |
| | Авирулентный . . | — | — | — | — |
| IV фракция | Вирулентный . . | 2,55 | 0,89 | 3,87 | 3,00 |
| | Авирулентный . . | — | не исследовалась | | |
| V фракция | Вирулентный . . | 8,50 | 0,84 | 27,04 | 10,91 |
| | Авирулентный . . | 9,63 | 2,61 | 24,44 | 0 |

Среди продуктов гидролиза специфического вещества авирулентного штамма мы, точно так же как и в случае антигена вирулентной формы, обнаруживаем обособленных белковой и полисахаридной фракции. Обращает на себя внимание полное отсутствие гексозамина в специфическом веществе авирулентного штамма.

Таблица 3

| Специфическое вещество | Общий фосфор | Фосфор фосфотригенов | Нуклеиновый фосфор | РН | | ДН | | Общ. колич. нуклеинов. кислот |
|-----------------------------------|--------------|----------------------|--------------------|--------|---------|--------|---------|-------------------------------|
| | | | | фосфор | кислота | фосфор | кислота | |
| Из вирулентного штамма | 1,67 | 0,17 | 1,50 | 0,99 | 10,49 | 0,51 | 5,15 | 15,6 |
| Из авирулентного штамма | 4,56 | 0,47 | 4,09 | 1,45 | 15,42 | 2,64 | 26,66 | 42,08 |

Изучалась природа фосфора, присутствующего в больших количествах во фракции II специфического вещества авирулентного штамма. Определение различных форм фосфора производилось по методу Шмидта и Таугазера⁽³⁾. На основании полученных данных рассчитывалось количество рибонуклеиновой (РНК) и дезоксирибонуклеиновой (ДНК) кислот.

Большая часть фосфора указанных препаратов принадлежит нуклеиновым кислотам (см. табл. 3). В гидролизате вещества авирулентного штам-

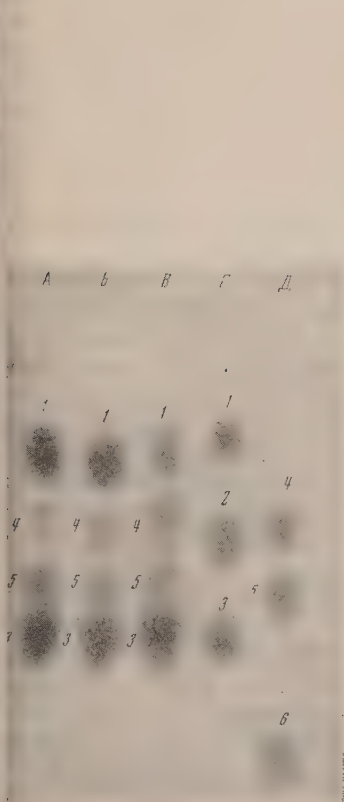


Рис. 1

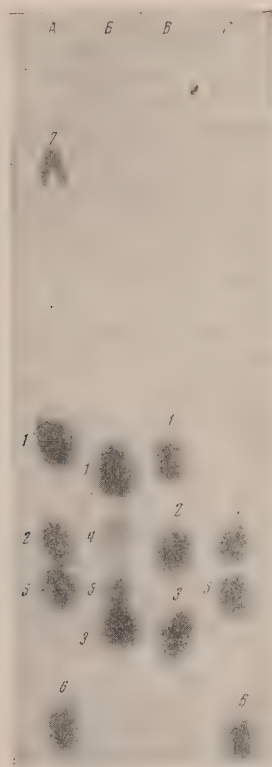


Рис. 2



Рис. 3

Рис. 1. Состав полисахарида специфического вещества авирулентного штамма. А — полисахарид исходного препарата; Б и В — полисахариды фракций II и V; Г — галактоза, арабиноза, рибоза; Д — манноза, ксилоза, рамноза; 1 — галактоза, 2 — арабиноза, 3 — рибоза, 4 — манноза, 5 — ксилоза, 6 — рамноза

Рис. 2. Состав углеводных компонентов специфических веществ вирулентного и авирулентного штаммов. А — полисахарид специфического вещества вирулентного штамма; Б — полисахарид специфического вещества авирулентного штамма; В — галактоза, арабиноза, рибоза; Г — манноза, ксилоза, рамноза. 1 — галактоза, 2 — арабиноза, 3 — рибоза, 4 — манноза, 5 — ксилоза, 6 — рамноза, 7 — уроновая кислота

Рис. 3. Аминокислотный состав белковых компонентов специфических веществ вирулентного и авирулентного штаммов. А — гидролизат специфического вещества вирулентного штамма 100 γ по азоту; Б — то же, 200 γ по азоту; В — гидролизат специфического вещества авирулентного штамма, 100 γ по азоту; Г — то же, 200 γ по азоту; Д — свидетели. В точки А и В добавлен тирозин, в точку Б — метионин. 1 — цистин, 1а — неидентифицированная кислота, 2 — лизин, 2а — гистидин, 3 — аргинин, 4 — гликокол, 5 — треонин, 6 — аланин, 7 — пролин; 8 — α-аминомасляная кислота, 8а — тирозин, 9 — метионин (валин), 10 — фенилаланин, 11 — лейцин

ма методом хроматографического анализа (4) были обнаружены пуриновые основания — аденин и гуанин и пиримидиновые основания — урацил, цитозин, тимин.

Состав углеводного и белкового компонентов специфического вещества авирулентного штамма изучался методом хроматографического анализа на бумаге.

Оказалось, что исходное специфическое вещество авирулентного штам-

ма и его фракции II и V содержат качественно одинаковые углеводные компоненты (см. рис. 1). В их гидролизатах идентифицированы следующие монозы: галактоза, манноза, ксилоза и рибоза. Изученный нами ранее углеводный компонент антигенного комплекса вирулентного штамма *B. tularensis* имел совершенно другой состав сахаров. В нем были обнаружены: галактоза, арабиноза, ксилоза, рамноза, уроновая кислота, гексозамин (определенный аналитически) и небольшие количества глюкозы и маннозы. Следовательно, в полисахариде специфического вещества авирулентного штамма не обнаруживаются: гексозамина, рамнозы, арабинозы, глюкозы и уроновой кислоты, а в веществе вирулентного штамма — рибозы (см. рис. 2).

Как было ранее установлено⁽¹⁾, белковый компонент антигена вирулентного штамма туляремейного микроба содержит не менее 17 аминокислот, а именно: цистин, аспарагиновую кислоту, глутаминовую кислоту, серин, гликокол, треонин, тирозин, аланин, метионин (валин), фенилаланин, лейцин, гистидин, лизин, аргинин, пролин, α -аминомасляную кислоту и аминокислоту невыясненной природы. При исследовании на двумерной хроматограмме кислотных гидролизатов исходного комплекса авирулентного штамма было обнаружено 14 аминокислот. Среди них отсутствовали гистидин, α -аминомасляная кислота и аминокислота невыясненной природы, установленные в белке антигена вирулентного штамма. Кроме того, визуальное сравнение интенсивности окраски и размера пятен на хроматограммах говорит о незначительном содержании тирозина, фенилаланина и метионина (валина) в белковом компоненте специфического вещества авирулентного штамма по сравнению с вирулентным.

Разница между указанными белковыми компонентами совершенно отчетливо видна на одномерной хроматограмме рис. 3. Белок, входящий в состав фракции II, по своему качественному аминокислотному составу идентичен белковому компоненту исходного специфического вещества из авирулентного штамма. Следовательно, аналитические данные и результаты хроматографического исследования показывают, что фракция II, составляющая 76% исходного специфического вещества авирулентного штамма, представляет собой то же самое вещество, не расщепившееся при мягком кислотном гидролизе, вероятно, благодаря наличию прочных связей между компонентами.

Таким образом, вещество, выделенное трихлоруксусной кислотой из авирулентного штамма туляремейного микроба, резко отлично от антигена вирулентного штамма. Наряду с отсутствием трех компонентов: фракция I — «белок», фракции III — прочный полисахаридно-белковый комплекс и фракции IV — липиды, выявлены также и существенные различия в составе обнаруженных белковых и углеводных компонентов. Несомненно, переход культуры под влиянием культивирования на искусственных питательных средах из вирулентного состояния в авирулентное сопровождается глубокими изменениями в процессах обмена веществ микробной клетки, что приводит к полной утрате авирулентной формы антигенного комплекса, характерного для вирулентного штамма.

Из авирулентной формы *B. tularensis* извлекается незначительное количество вещества, основную массу которого составляет нуклеопротеид, связанный с полисахаридом, качественно отличным от полисахарида антигена вирулентного штамма.

В заключение считаем приятным долгом принести благодарность проф. Н. Г. Олсуфьеву за предложенную тему.

Институт эпидемиологии и микробиологии
им. Н. Ф. Гамалея

Академии медицинских наук СССР

Поступило
9 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. К. Шипицина, ДАН, 105, № 2 (1955). ² M. G. Sevag, D. B. Zackman, A. J. Smolens, J. Biol. Chem., 124, 425 (1938). ³ А. Н. Белозерский, Н. И. Проскуряков, Практическое руководство по биохимии растений, 1951. ⁴ E. V. Fischer, E. Chargaff, J. Biol. Chem., 176, 703 (1948).

Б. В. ВИНОГРАДОВ и В. П. МИРОШНИЧЕНКО

ПРОЯВЛЕНИЕ НОВЕЙШИХ ТЕКТОНИЧЕСКИХ ДВИЖЕНИЙ В ЛАНДШАФТАХ ГЛИНИСТЫХ РАВНИН

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 2 II 1956)

Во время аэрогеологических исследований, проводившихся в Западной Туркмении в 1951—1953 гг., авторами настоящей статьи изучалась связь почв и растительности с проявлениями новейшей тектоники*. Было выявлено, что распределение почв и растительности зависит от структурных особенностей проявления новейших тектонических движений; при этом в различных ландшафтах одни и те же структурные элементы выражаются в почвах и растительности по-разному. Характер ландшафтного выражения различных элементов новейшей тектоники зависит от продолжительности воздействия эрозии и интенсивности роста тектонической структуры. В настоящей статье излагаются некоторые результаты этих исследований, касающиеся изучения проявлений новейших тектонических поднятий и разрывных нарушений в ландшафтах глинистых равнин.

В Западной Туркмении глинистые равнины расположены в полосе горного прогиба, протягивающегося вдоль северного склона Копет-Дага, а также в депрессии между Малым Балханом и Кюрен-Дагом и в предгорьях Западного Копет-Дага. Центральные, наиболее пониженные части предгорных равнин заняты периодически затопляемыми солончаками и takyрами, сложенными иловато-глинистым пролювием, и почти лишены растительности. По периферии глинистые равнины покрыты разреженной кустарниковой, полукустарничковой растительностью с солонцеватыми, солончаковатыми takyровидными почвами и изрезаны мелкими руслами временных потоков. В указанных районах проявления новейших тектонических движений выражаются в виде локальных валообразных и куполовидных поднятий и разрывов, пересекающих равнину, в ряде определенных направлений^(4, 6, 7). В аналогичных ландшафтных условиях в Тексасе проявления новейшей тектоники изучались Прайсом⁽⁸⁾, Шитсом⁽⁹⁾ и др.

Новейшие тектонические поднятия выражаются на глинистых равнинах в виде локальных изменений гидрологических и геохимических условий, почв, растительности и микрорельефа. Ландшафтное проявление этих нарушений зависит от местных условий, от степени выраженности структур в ландшафте и интенсивности тектонических движений.

Воздействие тектонического поднятия на ландшафт глинистых равнин в начальной стадии вызывает локальное изменение гидрологического режима. Поверхностное площадное затопление сменяется линейным стоком. В результате этого появляется густая сеть слабо врезанных радиально расположенных русел, которые обычно исчезают за пределами поднятия. В связи с изменением гидрологического режима и улучшением дренажа на приподнимающемся участке происходит уменьшение аккумуляции иловато-

* Новейшие тектонические движения и их контролирующее влияние на ландшафт были изучены В. П. Мирошниченко; почвы и растительность и особенности их формирования в пределах структурных образований — Б. В. Виноградовым.

глинистого материала, выщелачивание солей. Вместе с этим солончаковые почвы депрессий глинистых равнин сменяются такыровидными солонцеватыми, сильно солонцеватыми почвами. Деградация плотной такырной корки и изменение почв сопровождаются поселением на участке поднятия пионерной солянковой растительности.

Вместе с прекращением затопления участка, улучшением его дренажа, а также, возможно, и с некоторым понижением уровня грунтовых вод в пределах поднятия происходит усыхание сильно дисперсных иловато-глинистых грунтов. Этим можно объяснить то обстоятельство, что на участках, подверженных тектоническому поднятию, обычно возникают крупные трещины, усыхания, образующие на поверхности глинистых равнин сетку макрополигонов⁽²⁾. С течением времени макрополигональные трещины заплывают, заносятся пролювием и эоловым материалом. Об их существовании в таких случаях можно судить по характерному сетчатому расположению приуроченных к ним кустов черного саксаула и прикустовых бугров. Участки с развитием макрополигональности представляют одно из первых проявлений восходящих тектонических движений на глинистых равнинах и оконтуривают поднятие на фоне тектонических депрессий.

Дальнейшее развитие поднятия приводит к более глубоким изменениям в ландшафте глинистых равнин. Накопление эолового материала в прикустовых буграх, выдувание и вымывание тяжелых фракций приводят к облегчению механического состава почв. В то же время происходит их дальнейшее выщелачивание. В результате этого на участке поднятия формируются примитивные сероземовидные почвы. Растительность становится более густой и разнообразной; поселяется полынь, травянистые эфемеры, псаммофитные кустарники (черкез, джужгун). Руслу становятся редкими, но более врезанными.

На последней стадии существования закрытой структуры наличие близко залегающих коренных пород оказывает геохимическое воздействие на ландшафт. В это время заселение почв восходящими растворами вызывает солончаковую эволюцию почв и отмирание растительности на участке поднятия⁽¹⁾. Разрыхление почв кристаллами соли и отмирание растительности приводят к усиленной дефляции свода поднятия. Иногда в этом случае к поднятию могут быть приурочены эоловые скопления засоленных структурных глин — «псевдопесков»⁽³⁾. Впоследствии закрытая структура превращается в открытую, и происходит полная смена ландшафтов.

Указанные признаки проявлений новейших тектонических поднятий на глинистых равнинах соответствуют разным стадиям выражения закрытых структур в ландшафте и представляют собой пример «ландшафтных звеньев», возникающих при смене ландшафтов в процессе роста молодых тектонических структур. В различных конкретных условиях мы наблюдаем разные стадии этих изменений, вызывающих возникновение концентрической структуры ландшафта на поднятии. При этом на первых стадиях новейшие тектонические движения в ландшафтах глинистых равнин (как и в ряде ландшафтов) выражаются в создании более благоприятных разнообразных экологических условий для развития растительности. Наоборот, на последних стадиях, когда коренные породы подходят близко к поверхности, происходит солончаковая эволюция почв и отмирание растительности. Все это указывает на сложный характер выражения новейшей тектоники в ландшафте.

Современные разрывные движения сейсмотектонического характера создают на поверхности глинистых равнин сеть, чаще всего унаследованных разрывов относительно небольшой амплитуды перемещения^(4,5). По связанным с этими разрывами трещинам происходит поглощение поверхностных вод. В результате вдоль недавно возникших трещин создаются благоприятные условия для поселения растительности, а именно: нарушение плотной такырной корки, обильное увлажнение грунтов, в сочетании с достаточной аэрацией, выщелоченность из почвы избытка солей и т. п.

3 этих условиях происходит поселение вдоль трещин черного саксаула и толянок; реже, на более влажных и засоленных местообитаниях, тамарикса, юташника, каргана, на более сухих — реамюрин, боялыча и др. Однако на участках с активной эрозионной и аккумулятивной деятельностью пролювиальных потоков, на солончаках, и там, где по трещинам происходит выклинивание минерализованных вод, поселения расти-

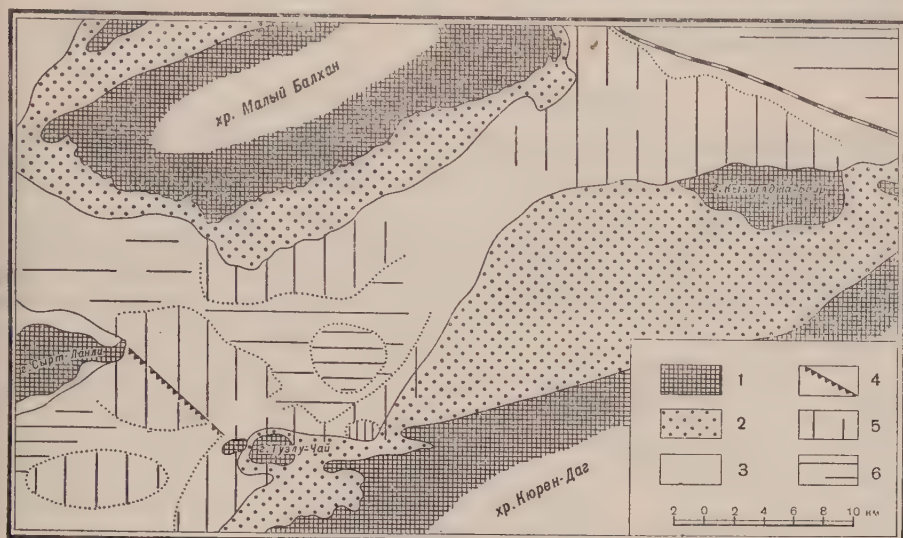


Рис. 1. Карта почвенно-геоботанических признаков новейших тектонических движений на глинистых равнинах в районе гор Малый Балахан и Кюрен-Даг (Западная Туркмения). 1 — горные ландшафты и открытые структуры; 2 — предгорные и наклонные равнины, сложенные пролювиальными шлейфами; 3 — глинистые равнины; 4 — часть зоны молодых разрывов в месте ее проявления в ландшафтах глинистых равнин; 5 — участки современных поднятий на глинистых равнинах; 6 — участки депрессий

тельности вдоль тектонических трещин не происходит. По этой причине отображение этих нарушений на поверхности быстро исчезает, и следы их оказываются трудно уловимыми.

Экологическая обстановка вдоль тектонических нарушений с течением времени изменяется. В условиях периодического затопления глинистых равнин пролювиальными водами трещины заносятся иловато-глинистым пролювием. После их заполнения почвенные условия вдоль разрыва постепенно ухудшаются. Вместо аэрации и структурной раздробленности грунтов наблюдается заиление и уплотнение трещины, вместо выщелачивания — подтягивание и концентрация солей (особенно легко подвижных анионов хлора). Тем не менее, цепочки глубококорневых кустарников, таких, как черный саксаул, еще долгое время растут на заплывших и незаметных на поверхности тектонических трещинах. За это время в ветровой тени куста образуются прикустовые бугры, которые сложены структурным пылевато-глинистым материалом и существуют продолжительное время после отмирания саксаула. Вытянутые цепочки этих прикустовых бугров (тамаков) позволяют наблюдать с самолета и дешифровать линии нарушений много лет спустя после отмирания кустов черного саксаула (6).

Датировать время возникновения тектонического нарушения позволяет определение возраста приуроченных к ним кустов черного саксаула. Если куст уже отмер, то возраст разрыва определяется приблизительно по состоянию тамака (который после отмирания саксаула начинает медленно деградировать) и по сохранившимся в той или иной степени остаткам кустов черного саксаула. Так например, по этим признакам было увязано

возникновение одного из крупных разрывов (см. рис. 1) с сильными сейсмическими движениями в этом районе, наблюдавшимися при красноводском землетрясении в 1895—1896 гг.

В заключение нужно отметить, что изучение ландшафтных признаков имеет большое значение для успешной разработки и применения аэрометодов при изучении новейших тектонических движений.

Лаборатория аэрометодов
Академии наук СССР

Поступило
27 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. В. Виктор, Е. А. Востокова, Л. Ф. Воронкова, Тр. ВАГТ, в. 1, 89 (1955). ² Б. В. Виноградов, ДАН, 104, № 1, 118 (1955). ³ В. А. Ковда, В. В. Егоров, А. Г. Морозов, Ю. П. Лебедев, Тр. Почв. инст. им. В. В. Докучаева, 44, 5 (1954). ⁴ В. П. Мирошниченко, Изв. АН СССР, сер. геол., № 4, 61 (1947). ⁵ В. П. Мирошниченко, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5, 122 (1951). ⁶ В. П. Мирошниченко, Тр. Лабор. аэрометодов АН СССР, 3, 31 (1954). ⁷ Д. В. Наливкин, Изв. Туркменск. фил. АН СССР, № 3, 43 (1951). ⁸ W. A. Price, Bull. Am. Ass. Petrol. Geol., 17, № 8, 907 (1933). ⁹ M. M. Sheets, Bull. Am. Ass. Petrol. Geol., 31, № 2, 201 (1947).

В. А. КАЛЮЖНЫЙ

К ХАРАКТЕРИСТИКЕ ПЕТРОГРАФИЧЕСКОЙ ПРОВИНЦИИ ТИМАНА

(Представлено академиком Д. И. Шербаковым 31 X 1955)

Долгое время выходы интрузивных пород были известны только на Северном Тимане. К настоящему времени они обнаружены в ряде пунктов Южного и частью Среднего Тимана, выявлены их возрастные соотношения с вмещающими породами четлаской, джеджимской, бобровской и Быструхинской свит (свита «М»), наметился общий облик Тиманской петрографической провинции как области распространения малых интрузий кислых и щелочных пород с подчиненным участием габброидных. Ширина изученной зоны определяется в 70—100 км. Ниже дается характеристика изученных автором южно-тиманских гранитов, сиенитов и метаморфических серий, не получивших освещения в литературе.

Граниты на Южном Тимане впервые были установлены на р. Чуть на глубине 421 м под метаморфизованными глинами верхнеживетского возраста*. Внешне граниты серые и бледнорозовые, среднезернистые с неравномерным распределением слагающих компонентов. По составу они микролин-плагиоклазовые, мусковит-биотитовые. Плагиоклазы основной массы относятся к № 32—35, ядра зональных к № 45, наружные каемки плагиоклаза представлены альбитом. Из аксессуарных минералов обнаружены циркон, малакон, апатит, монацит, эпидот, пирит, магнетит. По Д. П. Сердюченко, впервые описавшему эти граниты, присутствуют цитролит, ортит, гидроортит, макинтошит.

Нижнеомринская опорная скважина (Троицко-Печорский район) вошла в двуслюдяные граниты на глубине 1952 м; здесь они перекрыты ижма-омринским комплексом (мощностью 600 м); возраст последнего $D_1—D_2^1$ (?). Нижним членом комплекса являются косослоистые песчаники мощностью от 100 до 200 м, вскрытые в ряде пунктов Тимана и названные седельской свитой. Выше залегает красноцветная аргиллитовая толща — нибельская свита и еще выше сульфатно-карбонатная — васькерская свита. На Северном Тимане, повидимому, аналогом седельской свиты являются песчаники средненевской свиты мощностью 110 м; они несогласно лежат на немых доломитах, книзу сменяющихся фаунистически охарактеризованными верхнесилурийскими известняками**. На среднем Тимане аналогом седельской свиты являются пижемские слои. На различных частях ижма-омринского комплекса, в связи с его размывом, трансгрессивно по всему Восточному Притиманию налегают конгломераты и песчаники верхнеживетского подъяруса.

Нижнеомринские граниты бледнорозовые крупнозернистые, порфировидные, по трещинам иногда инфицированы жилками аплита. Граниты микролин-плагиоклазовые, двуслюдяные. Плагиоклаз от № 5 до № 25. Редкие пойкилитовые включения плагиоклаза содержат 30—45% анортита; они иногда

* Граниты прорывают джеджимскую и бобровскую свиты.

** Синхроничными по фауне колчимской свите в разрезе «Колчим» Колво-Вишерского края, перекрытой такотинской свитой D_2^1 .

катаклазированы и альбитизированы. Альбит представлен чаще реакционной каемкой вокруг кристаллов первого поколения. Микроклин свежий. Из аксессуарных минералов обнаружены титанит, циркон, апатит, монацит, радиоактивный минерал типа малакона, турмалин, рудные черные немагнитные непрозрачные. Из вторичных минералов отмечены серицит, хлорит, пеннин, рутил (сагенитовые решетки), лейкоксен, каолинит, кальцит. Состав минералов в процентах: кварц 26,1; плагиоклаз 40,5; микроклин 28,1; мусковит 2,2; биотит 3,1. В пегматит-аплитах плагиоклаз составляет 47,6; кварц 31,0; мусковит 15,7; биотит 3,2; микроклин 2,5. На Северном Тимане граниты аналогичного состава известны на Большом Камешке близ Чешской губы.

Кварцевые сиениты и кварцевые монцониты были вскрыты на Изкосьгоринском участке (Южный Тиман) под верхнеживетскими песчано-глинистыми отложениями. Первые серовато-розовые порфировидного сложения, с большим содержанием биотита и с подчиненным количеством роговой обманки и кварца. Вторые, наоборот, характеризуются высоким содержанием амфибола, примесью пироксена, меньшим участием биотита и свободного кварца. Несколько отличный состав близких типов пород обусловлен, вероятно, ассимиляцией вмещающих пород сланцев. Основной минералогический состав для обеих разновидностей пород следующий (в процентах): микроклин 35—65%; плагиоклаз андезинового ряда 11—32%; амфибол 2—15%; биотит 11—12%; диопсид 0—3%; кварц 11—12%. Фенокристаллы представлены микроклином и плагиоклазом. Из аксессуарных минералов обнаружены апатит, титанит, макинтошит, циркон, пирротин, рутил, малакон, монацит, флюорит. Вторичные минералы: хлорит, лейкоксен, биотит, серицит, карбонат, эпидот, пелитовое вещество. В породе развиты мирмециты и микропегматитовые прорастания кварца.

На Северном Тимане (Малый Камешек) сиениты микроклин-плагиоклазовые, с биотитом и от 0 до 20% свободного кварца. В последнем случае порода по составу приближается к граниту. В красных разновидностях сиенита в кристаллах полевого шпата присутствует порошкообразно рассеянный гематит. У побережья Чешской губы известны выходы нефелиновых и эгириновых сиенитов, аплитовые, пегматитовые и кварцевые жилы. В этом же районе распространены граниты, габбро, амфиболитизированное габбро, диориты и др. На Среднем Тимане среди сланцев в верхнем течении р. Косью (приток Мезени) и р. Бобровой (приток Пижмы, Печерской) обнаружены сиениты — эгирин-арфведсонитовые, эгириновые, эгирин-авгитовые, а также породы лиственитового типа (карбонатиты); там же известны кварцевые полевошпатово-кварцевые жилы, которые прорывают бобровскую свиту. Наличие здесь гранитов можно предполагать по развитию кварцевых и полевошпатово-кварцевых жил и характеру метаморфизма сланцев.

Граниты Тимана по содержанию SiO_2 (табл. 1) относятся к кислым дифференциатам гранитной магмы. В них преобладает (в мол. количествах) натрия над калием. В чутинских гранитах соотношение $\text{R}_2\text{O} : \text{RO} = 0,71$, в нижнеомринских $\text{R}_2\text{O} : \text{RO} = 0,22$. Содержание щелочей и щелочно-земельных элементов выше в Чутинском массиве. В красных сиенитах обнаружено высокое содержание окиси железа и преобладание (в мол. количествах) калия над натрием. Граниты, сиениты и кварцевые монцониты прорывающие четласскую, джеджимскую и бобровскую свиты, имеют свежий вид и гранитную структуру. Породы габбро (Северный Тиман) характеризуются амфиболитизацией, гнейсовой структурой и локализуются в пределах самой древней четласской свиты метаморфического разреза Тимана. На основании этого признака (огнейсования) и стратиграфического положения породы основной магмы можно отнести к наиболее ранним магматическим внедрениям на Тимане. Кристаллические породы фундамента Русской платформы, вскрытые бурением близ Саратова, в Молотовском Прикамье и др. относятся к гранито-гнейсам и катаклазитам. Это позволяет видеть резкое отличие магматических пород Тимана и Русской платформы.

Петрографический состав магматических серий Тимана ближе стоит к составу пород петрографической провинции Кольского полуострова и отличается от уральских как по составу, так и по объемным соотношениям интрузивных масс. На Тимане гранитоидный комплекс превалирует над абброидным. На Урале, наоборот, основные и ультраосновные породы явно преобладают над гранитоидами. Металлогения Тимана также отличается от металлогении Урала, что находится в тесной связи с химическим составом и особенностями

Таблица 1

| Окислы | Граниты | | Кварцевые сиениты | | Кварцевые монзониты | |
|-------------------------------------|-------------|--------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|-------|
| | Нижняя Омра | Чуть | Южн. Тиман, Изкозь-Гора | Сев. Тиман, Малый Камешек | Южный Тиман, Изкозь-Гора | |
| SiO ₂ . . | 74,35 | 70,82 | 61,05 | 57,66 | 59,88 | 6,41 |
| TiO ₂ . . | 0,11 | 0,55 | 0,52 | 0,96 | 0,23 | 50,68 |
| Al ₂ O ₃ . . | 15,97 | 13,26 | 12,98 | 19,69 | 18,47 | 12,42 |
| Fe ₂ O ₃ . . | 0,56 | 1,89 | 2,56 | 5,50 | 12,52 | 2,37 |
| FeO . . . | 0,50 | 1,70 | 3,47 | 3,14 | 1,18 | 4,02 |
| MnO . . . | 0,06 | 0,11 | 0,14 | 0,14 | 0,04 | 0,05 |
| MgO . . . | 0,20 | 0,65 | 3,94 | 0,87 | 0,38 | 6,74 |
| CaO . . . | 0,77 | 2,14 | 4,10 | 2,01 | 0,30 | 6,00 |
| Na ₂ O . . . | 3,96 | 4,30 | 2,81 | 0,62 | 2,00 | 2,84 |
| K ₂ O . . . | 2,28 | 3,84 | 6,06 | 2,24 | 1,61 | 6,00 |
| P ₂ O ₅ . . . | 0,08 | 0,20 | 0,33 | — | 0,33 | 0,20 |
| S (пир.) . | 0,06 | 0,23 | следы | | | 0,07 |
| Fe пир. . | 0,03 | | | | | 0,06 |
| П. п. п. . | 0,48 | 0,78 | 1,06 | 1,26 | 0,60 | 0,93 |
| SO ₃ . . . | Нет | | 0,02 | 5,15 | 2,57 | |
| CO ₂ . . . | 0,15 | | 0,58 | | | 0,34 |
| BaO . . . | (Не опред.) | | | | 0,12 | |
| | 99,66 | 100,47 | 99,62 | 99,24 | 100,23 | 99,13 |

Разрезы метаморфических серий Тимана и Урала (Приполярный и Южный Урал (5,7)) литологически отличаются: на Тимане не было обнаружено эффузивных пород и пирокластических представителей или продуктов их разрушения, на Урале они характерны для разреза древних толщ сланцев. В минералогическом составе сланцев и песчаников Тимана не были обнаружены силлиманит, андалузит, ставролит, глауконит, характерные для некоторых частей древних сланцев и песчаников Урала. Состав сланцев Тимана характеризуется участием сильно окатанного турмалина коричневого, травяно-зеленого, полихромного, а также циркона, наличие которых здесь обязательно разрушению и перетолжениям осадочных толщ, когда-то образовавшихся за счет разрушения магматических пород.

По минералогическим критериям в сланцах и кварцитах Тимана выделяются метаморфические фации разных ступеней метаморфизма. Они отражают как влияние прогрессивного контактного метаморфизма, так и регионального. Минералогические ассоциации и структуры пород характеризуют метаморфические зоны, соответствующие температурным уровням метаморфизма и особенностям метасоматических замещений. Среди метаморфических фаций установлены следующие метаморфические зоны (от высших к низшим ступеням метаморфизма).

1. Роговиковая и ороговикованная сланцевая зоны, по составу кварц-плагиоклаз-мусковит-биотитовые, с новообразованиями плагиоклаза, микроклина, биотита, турмалина, апатита, малакона, циркона, призматических кристаллов — сфена, ильменита, позднее частично или полностью лейкоксенизированных. В биотите широкое развитие получили плеохроичные ореолы вокруг включений радиоактивных минералов (северная часть Южного Тимана).

2. Мигматизированная метаморфическая зона сланцев, по составу ми-

кроклин-эгириин-биотитовая, с новообразованиями эгирина, микроклина, альбита, турмалина, сменяющаяся кварц-серицито-слюдистыми сланцами (Четласский Камень, Косью и Бобровский, участки).

3. Метаморфическая сланцевая зона, по составу эпидот-серицит-хлорит-альбит-олигоклаз-биотитового состава, с новообразованиями биотита, турмалина, эпидота, плагиоклаза, призматической формы кристаллов ильменита, рутила и вторичного лейкоксена. Эта зона получила развитие в районе р. Коренной (приток р. Пижмы Печорской).

4. Метаморфическая зона сланцев, кварцево-хлорито-серицито-слюдистого состава, альбитизированных и турмалинизированных, с крупными пластинами пеннина и редкими зернами лейкоксена. Такая ассоциация минералов характерна для сланцев районов Оч-Пармы и Верхнеижемского.

5. Метаморфическая зона сланцев, кварцево-хлорито-серицитово-слюдистого состава, иногда с красно-коричневым биотитом, без видимых включений редких минералов. Сланцы этого состава не несут следов контактного метаморфизма и новообразований, они распространены в верховьях реч. Шомвуквы, д. Верховской и др. В районе Джеджинской пармы в джеджинской свите отмечаются полевошпатово-кварцевые и аркозовые песчаники. В сланцах Тимана установлена кора выветривания до верхнежиганского возраста, она представлена ожелезненными или каолинизированными белыми сланцами, мощностью ~ 40 м.

В последние годы ⁽⁹⁾ была сделана попытка выделить на Русской платформе «рифейские отложения», лежащие на гнейсах, и распространить их на Тиман. Но сланцы и кварциты Тимана несут следы контактного метаморфизма, не обнаруживают литологического и минералогического сходства с составом «рифейской серии» и не отвечают стратиграфическому положению последних. Разрезы метаморфической серии Среднего и Южного Тимана увязываются между собой по свитам и отличаются степенью метаморфизма. Они не обнаруживают литологического и минералогического сходства с каратавской серией Башкирского Урала и др. ^(2,4), рассольнинской свитой Ксенофонтово и толщей спарагмита Норвегии ⁽⁹⁾. В разрезе Тимана выделяется два цикла седиментации, разделенных стратиграфическим угловым несогласием. К первому этапу относится четласская свита (Pt?) и ко второму — джеджимская, бобровская и быструхинская свиты (Ст — О?). В сланцах бобровской свиты Ярегского участка И. А. Войтович был определен комплекс спор, общим числом более сорока, который по ее заключению сходен с комплексом спор из сланцев Прибалтики, считающимся характерным для ордовикского времени. В комплексе спор обнаружены три подгруппы, находящиеся примерно в равных количественных соотношениях: *Triletes R.* с трехлучевой линией разветвления, *Triletes R.* с однолучевой щелью и *Monoletes Yber.* без щели. Все споры без оторочек, т. е. *Azonoletes* с гладкой, шагреневой и шиповой поверхностью экзины. Ранее мной совместно с Н. П. Патрикеевой в сланцах четласской свиты (?) Эжвадорского участка были обнаружены гладкие мелкие споры, обрывки трахейд с окаймленными порами и др. Из быструхинской свиты определены *Collenia Wolcota*, *Conophyton dzevanovsky Wol.* и др., а также *Selenopora timanica Wolog.*

Поступило
25 X 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Заварицкий, Пересчет химических анализов изверженных горных пород, М., 1933. ² М. И. Гарань, Тр. Уральск. научно-иссл. инст. геол. и минерал., 1 (1938). ³ Э. А. Кальберг, А. Г. Вологдин, ДАН, 58, № 1 (1947). ⁴ Б. М. Келлер, Тр. Инст. геол. наук, 109, геол. сер. (37) (1952). ⁵ В. С. Коптев-Дворников и др., Геологический разрез Урала от Златоуста до Челябинска, Изд. АН СССР, 1940. ⁶ Ф. Ю. Левинсон-Лессинг, Петрография, 1933. ⁷ Н. А. Сирин, Тр. Инст. геол. наук АН СССР, 72, петр. сер. № 22 (1945). ⁸ В. М. Тимофеев, Петрография Карелии, 1935. ⁹ Н. С. Шатский, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5, (1952).

В. Н. ЛОГИНОВА

**О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ КЫНОВСКИХ АРГИЛЛИТОВ
В ТАТАРСКОЙ АССР И ПРИЛЕГАЮЩИХ К НЕЙ РАЙОНАХ**

(Представлено академиком Н. М. Страховым 30 I 1956)

Кыновские отложения в пределах Татарской республики и прилегающих к ней районов имеют повсеместное развитие. Нижняя граница их, соответствующая с унифицированной схемой девона, проводится по подошве пачки карбонатных пород (репер «верхний известняк») с *Cyrtospirifer munchioplanus* Кон. (¹). В северо-западной части востока Татарии эта пачка карбонатных пород иногда отсутствует, а в ряде мест она замещается почти черными, листовато-слоистыми, известковистыми аргиллитами, содержащими многочисленную фауну брахиопод. На отдельных участках востока Татарии кыновские образования залегают на пашийских отложениях с явными признаками размыва (²). Наиболее ярко размыв между кыновскими и пашийскими отложениями выражен в северной части Татарии (у д. Сетяково). Здесь в подошве алевролит-песчаного пласта D₀, залегающего непосредственно на пашийских отложениях, прослеживается прослой гравия (мощностью 0,1 м) и отдельные гальки в нем величиной до 1,5 см кварцевого и полевошпатового состава.

В северной части Татарской АССР и прилегающей к ней Кировской обл. кыновские отложения непосредственно налегают на размытую поверхность пород кристаллического фундамента (у дд. Кукмор, Кабык-Купер, Красновка, г. Малмыж).

Верхняя граница кыновских отложений отбивается по подошве пачки известняков с *Timanites acutus* Keys. (репер «аяксы»), относящихся уже к саргаевским отложениям. Последние местами залегают с размывом на породах кыновских образований (карбонатная брекчия у г. Малмыж).

Мощность кыновских отложений в пределах Татарии колеблется от 4 до 77 м. При этом наибольшее значение она имеет на западе (50—77 м), а наименьшее — на севере (3—6 м). На юго-востоке Татарии мощность кыновских образований составляет 18—40 м.

Кыновские образования сложены преимущественно терригенными осадками, главным образом аргиллитами, реже песчаниками и алевролитами. Последние приурочены в основном к средней части свиты, образуя довольно выдержанный в пространстве песчано-алевролитовый пласт (D₀), который местами является нефтенасыщенным. Подчиненное значение имеют карбонатные породы — известняки, доломиты, мергели, в большинстве своем распространенные в основании свиты. Однако местами на севере Татарии кыновские образования слагаются не терригенными, а карбонатными породами, в частности в районе дд. Бехтерево, Покровское, где они полностью представлены известняками (мощностью 4 м). За пределами Татарии (д. Голюшурма, Удмуртская АССР, д. Боровка, Куйбышевская обл.) верхняя половина разреза свиты также сложена карбонатными отложениями.

В составе кыновских отложений на долю аргиллитов приходится около 80—90%. Суммарная мощность их на юго-востоке Татарии достигает 30 м, а на западе последней значительно выше. Суммарная мощность аргилли-

тов, как правило, возрастает соответственно увеличению общей мощности свиты. Кыновские аргиллиты образуют непроницаемую крышу для нефтяных залежей Татарии. Поэтому возникает необходимость более детального изучения их.

По минералогическому составу среди кыновских аргиллитов выделяются два различных типа. К первому типу мы относим аргиллиты гидрослюдистые, имеющие преимущественное развитие, а ко второму — аргиллиты каолинитовые. Последние нами установлены только у г. Малмыж, где они залегают на породах кристаллического фундамента. Мощность их здесь не превышает 3 м.

Аргиллиты первого типа макроскопически обладают зеленовато-серой, прослоями шоколадно-коричневой, в отдельных случаях, в подошве свиты, почти черной окраской. Они, как правило, плотные, тонкодисперсные, тонкослоистые (листовато-слоистые) и обычно не обнаруживают присутствия карбонатов кальция. При разломе они легко распадаются на тонкие пластинки, а под влиянием воды рассланцовываются и осыпаются, что нередко вызывает осложнения при разбуривании их (²). Прослоями аргиллиты переполнены солитами шамозита. Аргиллиты нередко содержат тонкие прослои и линзы светлосерых алевролитов мощностью обычно от долей миллиметра до 1 см; количество их, как правило, увеличивается в нижней части свиты. Часто в аргиллитах, особенно в нижней половине разреза, имеются линзовидные стяжения сидерита, пирита и изредка выделения халькопирита (у д. Миннибаево и др.). По плоскостям наложения аргиллитов содержатся остатки фауны, главным образом *Lingula* sp. и обугленные растительные остатки. Л. С. Тузовой (⁶) в кыновских аргиллитах установлены относительно высоко развитые споры гидрофильных растений, принадлежащих к родам: *Retusotriletes* *Parvimammatus* Naum., *Leiotriletes* *microrugosus* N., *L. pullatus* Naum., *Archaeozontriletes* *Nalivkini* Naum.

Под микроскопом аргиллиты характеризуются тонкочешуйчатой структурой. Основная масса в них складывается глинистыми минералами, имеющими спутанно-чешуйчатое, местами параллельно-чешуйчатое сложение, с реликтами гелевидной глинистой массы. Содержание последней в породе иногда достигает 35,0%.

По результатам химико-минералогических исследований (^{3,4}) и данным термического и рентгеноструктурного анализов глинистым компонентом рассматриваемых тонкодисперсных аргиллитов являются гидрослюды. В подчиненном количестве в них присутствует каолинит.

Почтивсегда в аргиллитах имеются зерна кластического материала. Содержание их колеблется от 0,1 до 47%. Они обычно рассеяны в породе, а нередко образуют постоянные скопления. Преобладающий размер зерен кластического материала составляет 0,01—0,04 мм, реже больше. Представлен он полуокатанными зернами кварца с весьма незначительной примесью других минералов. Гранулометрический состав аргиллитов, по данным 140 анализов, иллюстрируется рис. 1. Рассматриваемые аргиллиты являются в основном тонкодисперсными, с содержанием от 34,9 до 60,6% (в среднем 43,4%) частиц размером меньше 1 μ . Количество песчаных фракций в них в среднем составляет лишь 0,34%, а в отдельных образцах не превышает 5%. Содержание алевролитового материала в аргиллитах колеблется от 0,1 до 47% (в среднем 14%). Содержание же частиц меньше 0,01 мм составляет в них больше 70%, а иногда 95%. Дисперсность аргиллитов обычно снижается с глубиной и по направлению на север.

Среди аргиллитов в кыновской свите преимущественное развитие имеют аргиллиты почти чистые и слабо алевроитовые разности их.

С целью уточнения минералогического состава песчано-алевритовой части аргиллитов фракции 0,25—0,1 мм по 42 образцам изучались иммерсионным методом. В результате исследований выяснилось, что песчано-алевритовая часть их характеризуется сложным минералогическим составом. Выход из нее тяжелых фракций с удельным весом более 2,9 колеблет-

от 0,03 до 2,57%, в среднем же составляет 0,41%. Из них на долю терригенных минералов приходится 0,33%, пирита 0,07%, гидрогетита 0,01%, мелестина — единичные зерна.

Среди терригенных тяжелых минералов ведущими ($>10\%$) являются: черные рудные минералы (26,85%)*, циркон (26,08%), анатаз (19,03%); к второстепенным минералам (содержание 1—10%) относятся: турмалин (7,89%), гранат (1,17%), группа эпидот-цоизита (2,15%), рутил (1,92%), выветрелые титаносодержащие минералы (7,38%), мусковит (2,25%) и такие-то выветрелые минералы (1,99%); к аксессуарным минералам (со-

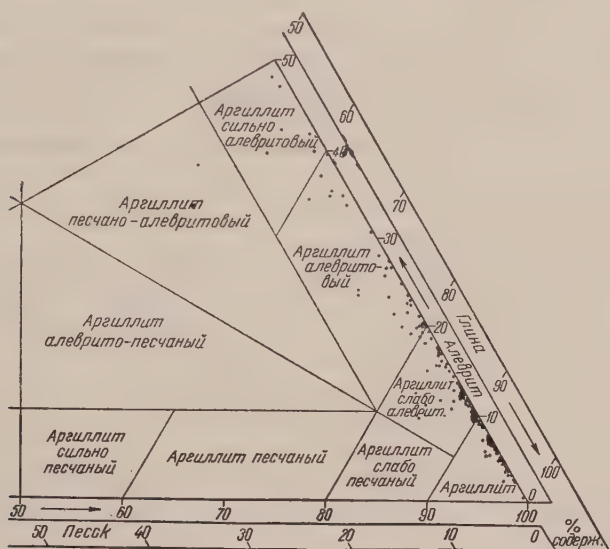


Рис. 1. Структурная схема аргиллитов в кыновской свите

содержание $<1\%$) принадлежат: гранат, пикотит, титанит, хлорит, хлоритовид, биотит, зеленая слюдка, ставролит, обыкновенная зеленая роговая обманка, арфведсонит, диопсид, корунд, глауконит.

Легкие фракции песчано-алевроитовой части аргиллитов представлены в основном кварцем (57,3%), какими-то сильно измененными минералами и неопределимыми зернами пород (41,2%); к второстепенным минералам принадлежат полевые шпаты (1,41%); к аксессуарным — кремнь, мусковит.

Терригенный материал образован в основном за счет привноса его с севера, где часть Татарского свода в кыновское время была сушей. Об этом свидетельствует общее возрастание количества кластического материала, увеличение размера зерен его по направлению на север и уменьшение мощности свиты в этом направлении. Гравийно-галечный материал кварцевого и полевошпатового состава в основании свиты возник за счет перемыва и переотложения пород кристаллического фундамента, а глинисто-фосфоритового — за счет перемыва подстилающих осадочных образований.

Химико-минералогическими и спектроскопическими исследованиями в составе твердой фазы аргиллитов установлено присутствие следующих элементов: H, B, C, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Sr, Zr, W**.

Содержание ведущих элементов (без O и C) следующее (в вес. %): Si, 25,78; Al 11,49%; Fe 55,62; Ca 0,64; Mg 1,05; S 0,45; K 2,6; Na 0,62.

Из общего числа отмеченных элементов по классификации А. Е. Ферс-

* Дано среднее содержание минералов в тяжелых фракциях.

** Спектральные анализы произведены в лаборатории Казанского филиала Академии наук СССР Ле Бон-Чер.

мана (7) относятся к активным мигрантам 19, к малоактивным 3, к неактивным 1.

По химическому составу аргиллиты довольно однотипны. Характерны особенности для них являются: а) повышенное содержание Al_2O_3 , в среднем составляющее по 35 анализам 22,6%; б) незначительное содержание CaO (в среднем 0,93%); в) заметные изменения в содержании S (в пределах 0,55 — 2,75%), вызванные разным количеством пирита в аргиллитах; г) несколько повышенное содержание щелочных окислов K_2O и Na_2O , которое в сумме составляет в среднем 5,02%.

Аргиллиты второго типа, как уже указывалось выше, установлены только у г. Малмыж, где они (мощностью 3 м) залегают на породах кристаллического фундамента и перекрываются осадками саргаевской свиты. Макроскопически эти аргиллиты обладают буровато-коричневой, прослоями почти черной окраской, слоистые, по плоскостям наложения с многочисленными чешуйками биотита, редко мусковита и хлорита, величиной 3—4 мм, часто деформированных. В основании толщи аргиллитов отмечаются обломки кварца размером до 1 см. В кровле их и в отдельных прослоях встречаются остатки фауны брахиопод.

Под микроскопом рассматриваемые аргиллиты обладают тонкочешуйчатой структурой и в большей массе параллельно-чешуйчатым сложением. Основным глинистым компонентом в этих аргиллитах является каолинит, а не гидрослюда, что подтверждают данные термических анализов, произведенных и расшифрованных Ю. В. Семеновским.

В аргиллитах присутствует песчано-алевритовый материал, представленный угловатыми и полуокатанными зернами ортоклаза, микроклина, кварца. Последние нередко трещиноватые, с волнистым угасанием, величиной преимущественно 0,3—0,5 мм. В аргиллитах содержатся рассеянные пылеватые и обломочные (1,2 мм) зерна кальцита. В них также отмечаются легкие стяжения пирита, нередко участками выделения кремнезема и мелкие налеты гидроокислов железа.

В химическом составе описываемых аргиллитов отмечается относительно высокое содержание Al_2O_3 (27,97%).

Условия залегания кыновских аргиллитов, фаунистическая характеристика их, состав коллоидно-дисперсных и син-диагенетических тяжелых минералов и геохимические особенности дают возможность рассматривать кыновские аргиллиты как морские образования. Они возникли в условиях зоны шельфа сравнительно мелководного эпиконтинентального моря.

Среда морского бассейна за время образования основной массы аргиллитов была восстановительной, благоприятной для отложения осадков с существенным содержанием син-диагенетического пирита и органического материала. В тех случаях, когда кыновские аргиллиты формировались на породах кристаллического фундамента, среда морского водоема не всегда являлась однородной. Местами она была слабо окислительной и характеризовалась отложением терригенных осадков с малым содержанием сульфидной серы (обычно не более 0,1%) и ничтожным содержанием органического материала. Условия в этих случаях были благоприятные для отложения каолинитовых осадков.

Поступило
5 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. П. Батанова, ДАН, 89, № 1 (1953). ² Л. А. Гуляева, ДАН, 98, № 6 (1955). ³ Н. В. Кирсанов, В. Ф. Кочетов, В. Н. Логинова, Нефть, хоз., № 6, 22 (1954). ⁴ Н. В. Кирсанов, ДАН, 102, № 3 (1955). ⁵ Г. Л. Миропольская, ДАН, 98, № 3 (1954). ⁶ Л. С. Тузова, Спорно-пыльцевая конференция, 1953. ⁷ А. Е. Ферсман, Геохимия, № 2 (1934).

Л. Б. ЛЕВИНСОН и Е. В. АНАНОВА

НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ В МОТОРНЫХ КЛЕТКАХ СПИННОГО МОЗГА И ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ КЛЕТКАХ СПИНАЛЬНОГО ГАНГЛИЯ НА НЕКОТОРЫХ СТАДИЯХ РАЗВИТИЯ ЭМБРИОНА КУРИЦЫ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 29 I 1956)

В предыдущей работе⁽⁶⁾ было показано, что функционально-гистохимическое исследование нервных клеток в процессе развития зародыша дает возможность установить связь между функцией, изменением формы и некоторыми сторонами обмена веществ нервных клеток.

Задача настоящего исследования — проследить изменения нуклеиновых кислот (ДНК и РНК) в моторных клетках передних рогов спинного мозга и чувствительных клетках спинального ганглия в связи с формированием и развитием функций этих клеток на различных этапах зародышевого развития курицы.

Изучался шейный отдел спинного мозга и соответствующие спинальные ганглии зародыша курицы на стадии 42 часа, 58 час., 3, 4, 5, 6, 7 и 8 суток эмбрионального развития.

Материал фиксировался смесью Гелли, окрашивался железным гематоксилином по Гейденгайну. Для выявления рибонуклеиновой кислоты (РНК) применялся метод Браше, дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) — реакция Фельгена.

Реакция Браше показала, что базофилия цитоплазмы и ядрышек нервных клеток, выявляемая на всех изученных стадиях развития при помощи окраски метиловым зеленым и пиронином, полностью определяется РНК, содержащейся в клетке. После обработки срезов рибонуклеазой пиронин не окрашивает ни цитоплазмы, ни ядрышек.

На стадиях 42 часа, 58 час. и 3 суток в стенке нервной трубки хорошо видны веретеновидные биполярные нейробласты; их цитоплазма и ядрышки очень богаты РНК и окрашиваются пиронином в яркокрасный цвет.

На стадии 4 дней инкубации на разрезе нервной трубки уже можно отличить будущие передние рога и в них развивающиеся мотонейроны; они имеют в это время более или менее округлую или слегка угловатую форму; часто встречаются и биполярные двигательные нервные клетки. Цитоплазма и ядрышки мотонейронов на 4 день развития окрашиваются значительно менее интенсивно, чем на третий. Ввиду того что и цитоплазма и ядрышко окрашиваются пиронином диффузно и равномерно, можно считать, что снижение интенсивности окрашиваемости связано со снижением концентрации РНК.

Резкое снижение концентрации РНК в мотонейронах на 4 день развития эмбриона цыпленка следует поставить в связь с теми морфологическими и функциональными изменениями, которые они претерпевают в это время.

На 4 день развития, как уже упоминалось, формируются мотонейроны в шейном утолщении⁽⁸⁾. В это же время они начинают осуществлять специфическую функцию.

А. А. Волохов⁽³⁾ в согласии с другими авторами установил, что на 4 день начинаются спонтанные движения головы за счет сокращения опре-

деленных групп шейных мышц, т. е. наблюдается движение тех отделов мышечной системы, которые иннервируются изучаемым нами отделом спинного мозга.

Эти спонтанные движения имеют нейрогенный характер и, повидимому, обусловлены воздействием гуморальных факторов на моторные элементы спинного мозга.

Есть основания предположить, что уменьшение концентрации РНК в формирующихся моторных клетках спинного мозга на 4 день инкубации связано с началом их специфической деятельности.

Рядом опытов и наблюдений Хиден ⁽⁴⁾ показал, что в процессе специфической функции нервной клетки количество РНК в ней уменьшается; об этом же говорят и многочисленные наблюдения над уменьшением количества тигроида при утомлении нервных клеток.

Интересно сопоставить уменьшение концентрации РНК в начавших функционировать двигательных клетках с тем, что в это же время в чувствительных клетках спинального ганглия, еще не осуществляющих специфической функции, такого уменьшения не наблюдается. Спинальный ганглий на 4 день еще имеет синцитиальное строение, нейроны еще не сформировались, не вошли в состав рефлекторной дуги ⁽⁶⁾, специфическая функция не выполняется ими в полной мере, и концентрация РНК в элементах спинального ганглия очень велика, что характерно вообще для всех эмбриональных клеток и, в частности, нейробластов ^(1, 2, 5, 7).

На 5 и 6 день инкубации наблюдается рост моторных клеток, большинство их приобретает угловатую форму. Концентрация РНК в цитоплазме и ядрышках несколько уменьшается. Чувствительные клетки спинального ганглия в течение 5 и 6 дня развития зародыша становятся значительно больше, интенсивность реакции на РНК в них остается на прежнем высоком уровне.

Резкие изменения в концентрации РНК в нервных клетках наступают на 7 день инкубации, когда спинальный ганглий начинает приобретать клеточное строение; впервые наблюдаются рефлекторные движения, формируется рефлекторная дуга, чувствительные и двигательные нейроны системы спинного мозга начинают взаимосвязанно осуществлять специфическую функцию ^(3, 6, 8).

Оказалось, что на 7 день развития зародыша концентрация РНК в цитоплазме и в ядрышках как мотонейронов передних рогов, так и чувствительных клеток спинального ганглия значительно увеличивается, причем одновременно размеры обоих типов клеток за 6 и 7 день также увеличиваются.

Следовательно, изменение характера функционирования моторных и чувствительных клеток системы спинного мозга в процессе развития зародыша связано с изменением обмена РНК, причем в зависимости от стадии развития организма и особенностей функции наблюдается либо уменьшение, либо увеличение концентрации РНК в цитоплазме и ядрышках соответствующих клеток.

Вопрос об увеличении или уменьшении концентрации РНК в разных клетках в зависимости от функционального состояния их и о значении этого процесса требует дальнейшего изучения.

Так например, в регенерирующих нервных клетках количество РНК снижается, а в других, не нервных, увеличивается. В поджелудочной и других железах концентрация РНК падает в конце секреторного периода и при выделении секрета, а при росте как эмбриональных, так и взрослых клеток этого явления не наблюдается. Потребление РНК сейчас же компенсируется.

На 4 день инкубации наблюдается незначительное увеличение размеров обоих типов изучаемых клеток. Изменений в интенсивности окраски пиронином цитоплазмы и ядрышек не происходит.

Таким образом, оказалось, что установленная одним из нас ⁽⁶⁾ биохими-

еская перестройка моторных и чувствительных клеток системы спинного мозга, происходящая в связи с образованием рефлекторной дуги и связан-
ным с этим изменением характера функционирования обоих типов клеток
а 7 день развития зародыша цыпленка, заключается не только в том, что
летки приобретают способность накапливать в своей цитоплазме гликоген
в относительном увеличении гистидина
составе белков протоплазмы, но и в
увеличении концентрации РНК в ци-
топлазме и ядрышках.

Дезоксирибонуклеиновая кислота
ДНК) в ядрах изучаемых клеток после
фиксации смесью Гелли выявляется в
виде зерен различного размера и более
рупных глыбок. Распределяются зерна
глыбки по всему ядру, причем часть
из них прилегает к оболочке ядра,
часть, как указывал еще Касперссон,—
к ядрышку.

Число и размер зерен, окрашиваю-
щихся в красно-фиолетовый цвет после
реакции Фельгена, по мере развития зародыша уменьшаются, причем
особенно хорошо это заметно на 4, а еще больше на 7 день инкубации, т. е.
во время изменения характера функции клеток (рис. 1).

Надо иметь в виду, что, как указал еще Б. В. Кедровский⁽⁵⁾, количе-
ственные колебания ДНК в ядрах клеток, даже в процессе зародышевого
развития, значительно меньше, чем количественные колебания РНК.

Ядра чувствительных клеток спинального ганглия в большинстве ста-
ций развития зародыша богаче ДНК, чем ядра соответствующих мотоней-
ронов, что на эмбриональном материале подтверждают наблюдения
Г. И. Роскина и его учеников⁽⁹⁻¹¹⁾.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
18 XI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Brachet, Cold. Sp. Harb. Symp., 12 (1947). ² Ж. Браше, Усп. совр. биол.,
29, 1 (1950). ³ А. А. Волохов, Закономерности онтогенеза нервной деятельности.
Изд. АН СССР, М., 1951. ⁴ Н. Нуден, Symp. Soc. Exp. Biol., 1 (1947). ⁵ Б. В.
Кедровский, Усп. совр. биол., 32, 3 (1951). ⁶ Л. Б. Левинсон, М. И. Лей-
кина, ДАН, 109, № 1 (1956). ⁷ Л. Б. Левинсон, З. Канарская, ДАН, 58,
№ 9 (1947). ⁸ Ramon y Cajal, Anat. Anz., 5 (1890). ⁹ Г. И. Роскин, ДАН,
97, № 4 (1954). ¹⁰ Г. И. Роскин, М. В. Шорникова, ДАН, 93, № 2 (1953),
¹¹ Г. И. Роскин, А. А. Жирнова, М. В. Шорникова, ДАН, 96, № 4 (1954).



Рис. 1. Ядра нервных клеток разви-
вающегося эмбриона курицы: I — дви-
гательных клеток передних рогов
спинного мозга, II — чувствительных
клеток спинального ганглия. а — 58
час., б — 4 суток, в — 6 суток, з — 7
суток развития. Реакция Фельгена.

Об. 90×, ок. 10

М. Я. СУББОТИН

О ВИТАЛЬНОМ ОКРАШИВАНИИ АЛЛАНТОИДНОЙ И ЖЕЛТОЧНОЙ ПЛАЦЕНТ У ГРЫЗУНОВ

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 13 II 1956)

Введение витальных красителей неоднократно применялось при изучении проницаемости плацент для различных коллоидных растворов. Первая попытка применения витальной краски была сделана П. А. Ясинским⁽²⁾, который установил непроницаемость трофобласта плаценты собаки для раствора кармина. Из многочисленных более поздних работ упомянем еще исследования Вислоцкого⁽⁵⁾ и Шимидзу⁽⁴⁾, изучавшего проницаемость плаценты грызунов для различных красителей; авторы категорически отрицают возможность проникновения через плаценту коллоидных растворов трипанового синего и литиевого кармина.

Менее определены сведения о том, в каких именно элементах плаценты и в какой степени задерживаются упомянутые красители. Вопрос этот имеет весьма важное значение, так как интенсивность отложения витальных красителей в клетках отражает в известной степени характер и интенсивность обменных процессов. В отношении плаценты, участие отдельных элементов которой в обмене между материнским организмом и эмбрионом далеко еще не изучено, вопрос этот имеет особенно большое значение. По отношению к железосинеродистым солям Каннинхем⁽³⁾ показал непроницаемость хориального симпласта. Любопытно указание С. И. Тереза⁽¹⁾ на непроницаемость для трипанового синего желточного мешка (у крыс), который, по мнению автора, адсорбирует краску на своей поверхности. Однако эти и другие подобные наблюдения не позволяют составить полного представления об отношении к витальным красителям различных компонентов плаценты. Задача настоящего исследования — дать систематическую сравнительную характеристику витального окрашивания различных отделов аллantoидной и желточной плацент у грызунов.

В качестве объекта исследования мы использовали кролика и крысу по отношению к которым процесс плацентации особенно хорошо изучен. Животным инъецировали 1% раствор трипанового синего (на физиологическом растворе): кроликам в ушную вену из расчета 8 мл на 1 кг веса, крысам 1,5—2 мл под кожу. В другой серии опытов в качестве прижизненного красителя был взят 2,5% раствор литиевого кармина, инъецируемый в тех же количествах, что и трипановый синий.

Как известно, у грызунов формируется дискоидальная аллantoидная плацента гемохориального типа; ворсинок здесь не образуется и тяжи хориального симпласта имеют характер трубок (у кролика) или сети (у крысы), омываемой материнской кровью. В остальной части трофобласт распадается и функционально замещается внутренним листком желточного мешка; здесь формируется длительно функционирующая желточная плацента. Лишь непосредственно около аллantoидной плаценты, в области периплаценты у кролика сохраняется трофобласт — этот участок с известными оговорками можно сравнить с сладким хорионом человека.

Таким образом, инъецированный в кровь материнского организма

аситель входит в соприкосновение частью непосредственно, частью при дальнейшем проникании в ткани со следующими элементами зародышевых оболочек: в плаценте — с цитотрофобластом и хориальным симпластом, области периплаценты — с цитотрофобластом и гигантскими симпластами, желточном мешке — с его эпителием.

Распределение красителя и характер его отложения в тканях зародышевых оболочек мы изучали через 2 суток после начала опыта; как известно, в течение этого срока взятые нами красители откладываются в клетках единительной ткани в виде хорошо заметных гранул. Животных убивали кровопусканием и изучали материал после фиксации 20% формалином, исследуя срезы, докрашенные борным кармином и триоксигематейном — лихтерюном. При этом учитывались лишь те стадии, когда обе плаценты — аллантоидная и желточная — были полностью сформированы; плаценты крыс изучались на стадиях 16—19 ток беременности, кроликов — на стадиях 17—22 суток.

Цитотрофобласт плаценты кролика и крысы представлен одним, местами двумя или тремя слоями кубических клеток и сохраняется в основной области кровяных лакун, между гликогенных клеток, и иногда в области крупных зародышевых сосудов в центральных частях плаценты кролика. Трипановый синий здесь или не откладывается или откладывается в виде нескольких очень мелких гранул (рис. 1а). Отложения литиевого кармина мы почти не наблюдали.

В симпласте плаценты имеет место активное накопление красителей. Они откладываются в виде мелких, одинаковых по величине, интенсивно окрашенных гранул (рис. 1б); расположены они главным образом в той части цитоплазмы, которая соприкасается с материнской кровью. Такой тип отложения витальных асителей в одинаковой степени характерен для симпласта всех отделов плаценты.

Периплацентарный трофобласт кролика представлен однослойным кубическим цитотрофобластом и расположенными на его поверхности симпластическими структурами. Последние чаще имеют форму шаровидных, альвеолярных или грушевидных тел, реже — тяжей, нитей и аркад. Как и симпласт плаценты, эти структуры имеют непостоянную щеточную кайму и обладают способностью к гистолиту.

В клетках цитотрофобласта в этой области нам ни в одном случае не удалось обнаружить гранул трипанового синего или литиевого кармина.

Отложение витальных красителей в симпластах периплацентарного трофобласта (рис. 1, в) наблюдается не во всех случаях и притом в гораздо меньшей степени, чем в симпласте плаценты кролика. Литиевый кармин, как и трипановый синий в зрелых и формирующихся структурах откладываются в виде очень мелких слабо окрашенных гранул, равномерно распо-

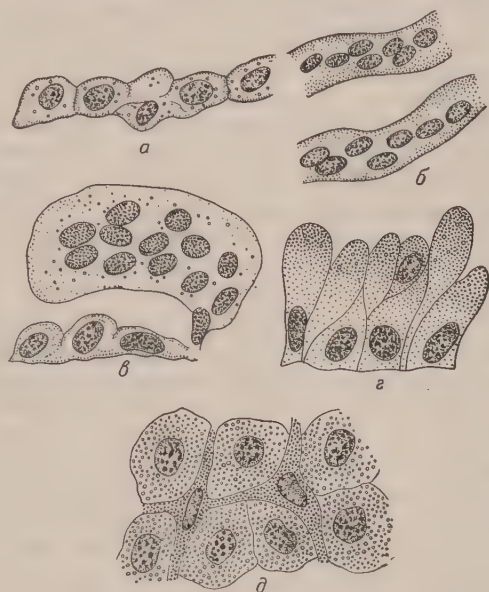


Рис. 1. Схематические рисунки, изображающие накопление витального красителя (трипанового синего) в цитотрофобласте (а) и симпласте (б) плаценты, периплацентарном трофобласте (в) и в эпителии желточного мешка (г, д — тотальный препарат) у кролика. Беременность 17—19 суток. Докраска кармином. Об. им. 90х, ок. 10

ложенных между ядрами и в поверхностных участках цитоплазмы симпласта.

Иначе воспринимают витальный краситель многоядерные структуры, находящиеся в состоянии инволюции; как цитоплазма, так и ядра таких симпластов окрашены диффузно, причем по мере нарастания деструктивных явлений усиливается интенсивность диффузного окрашивания. Особенно много таких распадающихся симпластов среди тканей матки, куда они непрерывно мигрируют со стороны периплацентарного трофобласта. Следует, однако, подчеркнуть, что интенсивность накопления витальных красителей не подвергающимися деструкции многоядерными структурам периплацентарного трофобласта гораздо меньше, чем в симпласте плаценты.

Эпителий желточного мешка — однослойный и многорядный — образован высокими цилиндрическими клетками. Среди обычных светлых крупных клеток желточной энтодермы здесь, при изучении желточного мешка кролика с поверхности, обнаружены вытянутые темные отростчатые клетки синцитиально связанные друг с другом. На плоскостных препаратах эти элементы весьма напоминают мезенхиму; однако они несомненно являются эпителиальными клетками, так как расположены среди других элементов желточной энтодермы и совершенно не связаны с подлежащей соединительной тканью. На срезах видно, что эти «мезенхимоподобные» клетки отличаются от остальных клеток желточной энтодермы значительно меньшими размерами цитоплазматической зоны и ее резко выраженной базальной мембраной.

Отложение витальных красителей в клетках желточной энтодермы происходит во много раз интенсивнее, чем во всех описанных выше элементах трофобласта. Гранулы краски крупные, заполняют почти все тело клетки (рис. 12). При этом для кролика следует отметить особо интенсивное накопление красителей в синцитиально связанных клетках (рис. 1, д), что еще более усиливает их сходство с мезенхимой. Можно отметить, что в участках, расположенных ближе к аллантоидной плаценте, отложение гранул красителя выражено более отчетливо.

Итак, трипановый синий и литиевый кармин, введенные в кровь материнского организма, наиболее интенсивно накапливаются в эпителии желточного мешка и в симпласте плаценты; цитотрофобласт в этом процессе почти не принимает участия. Приведенные данные позволяют до известной степени судить о роли различных отделов плаценты и зародышевых оболочек в обмене между материнским организмом и эмбрионом.

Новосибирский медицинский институт и
Первый московский медицинский институт

Поступило
15 III 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. И. Тереза, Бюлл. эксп. биол. и мед., 3, 5, 492 (1937). ² П. А. Ясинский, Мед. вест., 3, 17 (1867). ³ R. S. Cunningham, Am. J. Physiol., 55, 448 (1922). ⁴ J. Shimidzu, Am. J. Physiol., 62, 602 (1922). ⁵ G. B. Wislocki, J. Hopkins Hospit. Bull., 32, 93 (1921).

Л. Д. АНДРИЕВСКАЯ и Б. М. МЕДНИКОВ

ГЛУБОКОВОДНЫЕ ОРГАНИЗМЫ В ПИТАНИИ ЛОСОСЕЙ РОДА
ONCORHYNCHUS

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 17 V 1956)

В последнее время накапливается все больше фактов, говорящих о том, что перенос органического вещества из поверхностных слоев океана в глубины осуществляется главным образом за счет вертикальных миграций зоопланктона и пелагических рыб. М. Е. Виноградов⁽⁴⁾ указывает, что многие глубоководные животные ночью поднимаются к поверхности моря, а днем образуют на глубине 300—500 м плотные скопления, отмечаемые эхолокатором. Иногда подобные миграции могут иметь чрезвычайно большой размах. Так, Л. А. Зенкевич и Я. А. Биштейн⁽⁶⁾ сообщают, что в кишечниках мидий *Boreomysis californica*, пойманных на горизонтах 6000—4000 и 4000—3000 м, обнаружен фитопланктон. К сожалению, применяемые в настоящее время орудия лова недостаточно хорошо ловят крупных и подвижных глубоководных животных.

В пище лососевых северо-западной части Тихого океана — красной рыбы и горбуши (материал, собранный в июне — июле 1955 г.) — нами обнаружен ряд батипелагических форм, главным образом рыб и высших ракообразных. Так как по всем имеющимся у нас данным лососевые, по крайней мере летом, не опускаются глубже 50 м в зону холодного промежуточного слоя, можно утверждать, что поверхностных слоев воды достигают следующие батипелагические животные.

Pisces

1. *Lampanyctus* sp. (Myctophidae). Многочисленные остатки и чешуя в желудках красной рыбы и горбуши, пойманных в открытой части Тихого океана, особенно в районе к югу от о. Беринга и о. Атту. О значительной роли Myctophidae в питании лососевых говорит Фукухара⁽⁸⁾. К. Т. Гордеева⁽⁵⁾ указывает, что в питании трески к югу от м. Наварин (Берингово море) *Lampanyctus leucopsarus* (Eig. et Eig.) составлял до 20—23%. По М. М. Слепцову⁽⁷⁾ Myctophidae, поднимающиеся ночью к поверхности, являются одним из компонентов пищи кальмаров *Ommatostrephes sloanei pacificus* (Steenstrup).

2. *Coryphaenoides* sp. (Macruridae). Чешуя в желудках горбуши, пойманной к югу от о. Атту и к востоку от м. Камчатского.

Crustacea decapoda

3. *Hymnodora frontalis* Rathbun (Macrura, Hoplophoridae). Один экземпляр хорошей сохранности (длина 48 мм) в желудке горбуши, пойманной к востоку от м. Камчатского. Ранее известный верхний предел распространения: 200—500 м для молоди и 500 м — для взрослых особей⁽⁴⁾.

Crustacea amphipoda

4. *Cyclocaris guilelmi* Chevreux (Lysianassidae). Один экземпляр хорошей сохранности (длина 10 мм) в желудке горбуши, пойманной к востоку

ку от м. Кроноцкого. Ранее известный верхний предел распространения — 500 м ⁽²⁾.

5. *Paracallisoma alberti* Chevreux. 23 экз. длиной от 10 до 18 мм и желудков красной, кеты и горбуши, пойманных в северо-западной части Тихого океана до меридиана о. Беринга. Верхний предел распространения — 1000 м ⁽²⁾.

6. *Eusirella multicalceola* (Thorsteinson) (Eusiridae). Один экземпляр плохой сохранности (нет брюшного отдела) в том же желудке, что и *Cyclo caris guillemi*. Верхний предел распространения — 500 м ⁽²⁾.

Leptostraca

7. *Nebaliopsis typica* G. O. Sars (?). Три экземпляра очень плохой сохранности в желудке кеты, пойманной к югу от о. Атту. Верхний предел распространения — около 200 м ⁽¹⁾.

Кроме перечисленных организмов, в пище лососей встречались батипелагические Hyperiidae и Mysidacea, не определенные более точно вследствие сильной переваренности и отсутствия определителей по этим группам.

Следует отметить, что все встреченные в питании лососей батипелагические Malacostraca относятся, по данным Я. А. Бирштейна, М. Е. Виноградова и Ю. Г. Чиндоновой ⁽³⁾, к первой подзоне глубоководной зоны (500—2000 м). Возможно, именно они, наряду с *Mystophidae*, образуют днем на глубине 500 м скопления, отмечаемые эхолотом.

Приведенные выше данные, как нам кажется, показывают не только наличие у батипелагических животных миграций большой протяженности и некоторую роль этих животных в питании обитателей верхних слоев (в нашем примере — лососей рода *Oncorhynchus*).

Камчатское отделение
Всесоюзного тихоокеанского
научно-исследовательского института
рыбного хозяйства и океанографии

Поступило
4 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. А. Бирштейн, ДАН, 78, № 6 (1951). ² Я. А. Бирштейн, М. Е. Виноградов, Тр. Инст. океан. АН СССР, 12 (1955). ³ Я. А. Бирштейн, М. Е. Виноградов, Ю. Г. Чиндонова, ДАН, 95, № 2 (1954). ⁴ М. Е. Виноградов, Тр. Инст. океан. АН СССР, 12 (1955); 13 (1955). ⁵ К. Т. Гордеева, Изв. ТИНРО, 3 (1952). ⁶ Л. А. Зенкевич, Я. А. Бирштейн, Вестн. МГУ, № 4—5 (1955). ⁷ М. М. Сlepцов, Тр. Инст. океан. АН СССР, 18 (1955). ⁸ F. M. Fukuhara, Comm. Fish. Rev. Wash., 25 DC, 15, № 2 (1953).

А. А. МАКСИМОВ

**ГЕОГРАФИЧЕСКОЕ РАСПРОСТРАНЕНИЕ
И ЛАНДШАФТНО-ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
АРЕАЛА ВОДЯНОЙ КРЫСЫ**

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 8 II 1956)

Водяная крыса (*Arvicola terrestris* L.) — типичный обитатель болот и берегов водоемов — распространена в нашей стране очень широко. Этот вид отмечался в тундровой и лесотундровой зонах, весьма обычен в таежных, лесостепных и степных районах. Проникает в пустынную зону Казахстана⁽¹³⁾, а также в горные районы, где достигает альпийских лугов, т. е. высоты 2000—3000 м⁽¹⁾. Будучи обычной в Европейской части страны, водяная крыса распространена на восток до бассейна р. Лены.

Условия существования популяций водяных крыс, их территориальное и стационарное распределение, численность, вредная деятельность сильно отличаются в разных зонах и ландшафтах^(3, 6, 8, 9, 11, 12, 14).

Рассмотрим этот вопрос на примере Западной Сибири.

В тундровой, лесотундровой и таежной зонах распространение водяной крысы приурочено почти исключительно к долинам рек^(4, 6, 7). Размещение поселений крыс в этих зонах имеет поэтому характер ленточного⁽¹⁰⁾. Северным районам свойственны, в основном, пойменно-речные, а также прибрежно-речные и островные речные типы местообитаний рассматриваемого вида.

Малочисленность, а во многих районах полное отсутствие водяных крыс на междуречьях тундровой и лесотундровой зон объясняется главным образом неблагоприятными условиями для жизни зверьков в зимние месяцы. Близкая к поверхности вечная мерзлота, приводящая к избыточному увлажнению и промерзанию почвы, препятствует крысам устраивать зимовочные норы и питаться подземными частями растений, что столь свойственно описываемому виду.

То же следует сказать и про междуречье таежной зоны. Широкое распространение здесь лесных сфагновых и гипновых болот при избыточной увлажненности и слабой дренированности почвы исключает в таких местах существование зверьков в зимнее время. На обширных площадях лесных болот Нарымского края водяные крысы почти полностью отсутствуют.

В лесостепной зоне картина распространения водяных крыс на междуречьях резко меняется. Расчлененность рельефа гривами, меньшая залесенность местности при островном или колючом типе лесов, изменение типа болот и озер, занимающих межгрядные понижения (здесь на смену моховым и лесным болотам Нарымского типа приходят осоковые кочкарники), способствуют широкому распространению водяных крыс, находящихся здесь комплекс местообитаний, удобных для зимней и летней жизни.

Для междуречья лесостепной зоны характерны следующие типы местообитаний рассматриваемого вида: заболоченные колки, осоково-кочкарниковые болота, побережья озер, озерные тростниковые займища и озерные сплавины.

В связи с широким распространением водяных крыс характер размещения их поселений в лесостепной зоне ближе всего подходит к типу диффузных⁽¹²⁾. Условия существования водяных крыс в колочно-болотных и озерных местах обитания очень различны, и интенсивное размножение в них зверьков отмечается в разные годы. Росту численности крыс в колках и осоковых кочкарниках благоприятствуют годы, отличающиеся обилием осадков и повышением уровня воды в водоемах⁽⁸⁾. В такие годы за счет заболачивания колков и болот резко возрастает гнездопригодная и кормовая площадь и растягивается период интенсивного размножения крыс. Именно в эти периоды крысы осенью в массе выселяются на смежные гривы, где наносят большой вред урожаю^(5, 11). В годы с небольшим количеством осадков и понижением уровня воды в водоемах огромные площади болот и колков обсыхают и становятся мало пригодными для жизни зверьков.

Иной тип динамики численности крыс свойствен озерно-займищным и сплавиным местам обитания этого вида, которые более типичны для центральных и южных районов лесостепной зоны. В годы высокого уровня в озерах, когда вода сплошь заливают озерные котловины, крысам бывает негде устраивать гнезда, их выводки вымокают. В такие периоды размножение водяных крыс подавлено. При понижении уровня воды в озерах, когда тростниковые займища начинают освобождаться от воды, условия существования крыс резко улучшаются. Грызуны в такие годы интенсивно размножаются, а зиму проводят в обсохшей части займищ, где питаются сочными корневищами тростника⁽⁸⁾.

При сочетании в лесостепной зоне колочно-болотных и озерных местообитаний интенсивное размножение и рост численности зверьков может происходить здесь как в годы, обильные осадками, так и в более сухие. Поэтому периоды высокой численности водяных крыс в этой зоне повторяются сравнительно часто.

В степной зоне площадь заболоченных угодий сокращается. Значительная сухость климата препятствует образованию болот вне речных долин и озерных котловин. Осиново-березовые колки занимают здесь очень небольшую площадь и бывают заболочены исключительно редко, территория сильно распахана. Все это резко сокращает площадь распространения водяных крыс.

Для междуречья степной зоны Западной Сибири характерны озерно-займищные и озерно-сплавинные типы местообитаний⁽⁸⁾ при островном⁽¹⁰⁾ размещении поселений крыс. Часть зверьков живет также по берегам степных рек, особенно в тех местах, где долины расширяются и зарастают тростником (займищно-речной тип поселений). В связи с круглогодичным обитанием зверьков в пределах озерных понижений, вред от крыс сельскому хозяйству в этой зоне незначительный.

Нарастанию численности зверьков способствует начинающееся снижение уровня воды в озерах после многоводных лет. Высокая численность отмечалась здесь и в годы очень низкого уровня воды в озерах, когда особенно интенсивное размножение зверьков имело место на озерных сплавинах.

В связи с тем, что в степной зоне интенсивное размножение крыс в многоводные периоды не происходит, высокая численность их наблюдается здесь значительно реже, чем в лесостепной зоне.

В северном Казахстане особенности стационарного размещения водяных крыс сходны со степной зоной Западной Сибири. Однако условия их существования из-за большей сухости климата здесь менее благоприятны. Возможность интенсивного размножения зверьков в маловодные годы полностью исключается. При прогрессивном усыхании водоемов наблюдается быстрое отмирание крыс^(12, 14).

Своеобразны условия жизни водяной крысы в предгорных и горных районах. Речные долины здесь узкие и чаще всего не имеют

поймы. Реки каменистые, течение в них быстрое. Распространение водяных крыс в предгорных районах приурочено, в основном, к долинам ручьев (долинно-ручьевого типа местообитаний). Характер размещения по территории и поселений крыс становится вновь ленточным. Зимой крысы широко заселяют также и луговые склоны гор.

В горных районах Алтая, помимо долин ручьев, водяные крысы заселяют также заболоченные межгорные котловины и субальпийские луга. По имеющимся данным (6), численность крыс никогда не принимает здесь характера массовых размножений, хотя и бывает иногда довольно высокой. Каждому ландшафту, таким образом, свойственны характерные для этого типа местообитаний крыс и структурные особенности их поселений. Именно-речные места обитания имеют интерзональное распространение, обуславливая проникновение водяных крыс и в зоны, мало свойственные этому виду.

Следует, однако, сказать, что условия существования водяных крыс на различных участках течения рек также очень сильно отличаются в различных зонах, что хорошо видно на примере долины р. Оби. В нижнем течении этой реки, в пределах Ямало-Ненецкого и Ханты-Мансийского округов условия для жизни водяных крыс весьма неблагоприятны. Подъемы численности крыс имеют здесь чаще всего локальный характер. Уровень численности бывает при них сравнительно низким. Основная причина этого — длительные продолжительные разливы в связи с огромным водосбором и «расплаванностью» местной поймы. Половодья вызывают большую гибель зверьков и снижают интенсивность их размножения. Сокращению периода размножения и числа выводков способствует и короткий вегетационный период. Длительные разливы ухудшают кормовые условия местной поймы, которая характеризуется бедностью видового состава растительности (2). На пойменных лугах незначительна и площадь распространения кустов, на которых зверьки спасаются в период половодий. Поэтому росту численности водяных крыс в этом типе поймы способствуют низкие разливы (12). Вред от крыс сельскому хозяйству в этой зоне весьма незначительный.

Иная картина наблюдается в среднем течении р. Оби и в нижнем течении р. Иртыша. Обилие в пойме кочкарниковых болот и стариц, ежегодно пополняемых полыми водами и зарастающих в изобилии кормовыми растениями, создает здесь исключительно благоприятные условия для жизни водяных крыс. По имеющимся данным (6), подъемы численности крыс имеют здесь особенно ярко выражены и повторяются наиболее часто, в промежутках же между подъемами численность не падает слишком низко.

Рост численности водяных крыс в пойме р. Иртыша и р. Оби, в ее среднем и верхнем течении, чаще всего отмечается в годы, следующие за высокими и продолжительными разливами, что объясняется увеличением в такие периоды площади болот и улучшением кормовых условий (11). Это явление было отмечено и для пойм «высокого уровня» в ряде других районов страны (15).

В годы высокой численности водяные крысы выселяются в период разлива и осенних кочевок на коренные берега, где они могут приносить в таковой зоне большой вред огородным и зерновым культурам.

В верхнем течении р. Оби площадь поймы сокращается. Из-за уменьшения водосбора пойма имеет недостаточное увлажнение. Для жизни водяных крыс неблагоприятен также двухтактный характер весенне-летних разливов, приводящих к большой гибели выводков.

Водяных крыс на этом участке течения реки сравнительно мало и подъемы их численности отмечаются редко. Им благоприятствуют годы высоких продолжительных разливов. Сельскому хозяйству крысы не приносят здесь большого вреда.

Таковы особенности распространения, стационарного размещения, условий существования и движения численности водяных крыс в различных

географических зонах Западной Сибири. В общих чертах описанное явление характерно и для других частей ареала водяных крыс.

Биологический институт
Западно-Сибирского филиала Академии наук СССР

Поступило
30 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Аргиропуло, Тр. Тропич. инст. Наркомздрава АзербССР, 2, 193.
² М. К. Барышников, Луга Оби и Иртыша Тобольского севера, М., 193.
³ Л. М. Гришаев, Бюлл. Воронеж. общ. естествоисп., 7 (1951). ⁴ А. Н. Дубровский, Пушные звери Ямального национального округа, 1940. ⁵ М. Д. Зверев, М. Г. Пономарев, Изв. Сиб. краев. станц. защ. раст., № 4 (7) (1930). ⁶ Ю. А. Исаков, Бюлл. МОИП, отд. биол., 57 (6) (1952). ⁷ В. В. Кучерук, Сборн. научн. студ. работ МГУ, зоология — ботаника, 12 (1940). ⁸ А. А. Максимов, Журн. межд. паразит., № 3 (1954). ⁹ Н. П. Наумов, С. С. Фолитарек, Журн. общ. биол., 6, № 5 (1945). ¹⁰ Н. П. Наумов, Зоол. журн., 33, 2 (1954). ¹¹ С. С. Фолитарек, А. А. Максимов, М. Г. Владимирский, Способы борьбы с водяной крысой — вредителем сельского хозяйства и источником туляремии, Новосибирск, 1954. ¹² А. Н. Формозов, Очерк экологии мышевидных грызунов, носителей туляремии, М., 1947.
¹³ К. С. Ходашева, Тр. Инст. географ. АН СССР, 54 (1953). ¹⁴ К. С. Ходашева, Л. А. Гибет, Тр. Инст. географ. АН СССР, 54 (1953). ¹⁵ И. А. Шилов, Зоол. журн., 33, в. 6 (1954).

Н. Н. РОМАНОВА

МНОГОЛЕТНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ БИОМАССЫ ВЫСШИХ
РАКООБРАЗНЫХ СЕВЕРНОГО КАСПИЯ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 20 II 1956)

Зарегулирование стока Волги окажет существенное влияние на гидрологический режим Северного Каспия и на донную фауну водоема. Прогнозирование изменений кормовой базы Северного Каспия опирается главным образом на сведения о влиянии отдельных факторов внешней среды на развитие моллюсков и некоторых червей (*Nereis succinea*) (^{1,2}). По ракообразным подобные данные почти полностью отсутствуют. Изучение распре-



Рис. 1. Распределение биомассы Gammaridae в июне 1952 г. а — 0—1 г/м²; б — 1—2 г/м²; в — 2—4 г/м²; г — 4—8 г/м²

ления ракообразных в Северном Каспии в современных условиях позволит дать материал для более точного прогнозирования изменений донной фауны Северного Каспия.

В настоящей работе освещено распределение ракообразных за 1948—1952 гг. по июньским сборам. Рассмотрение распределения биомассы гаммарид (см. рис. 1) и кумацей показывает, что наибольшие скопления ракообразных занимают район морского свала перед аванделтой Волги, район острова Тюленьего, район авандельты Урала и пространство вдоль восточного побережья Северного Каспия. В отличие от гаммарид и кумацей, которые встречаются по всей акватории Северного Каспия, корофииды,

как отмечалось ранее (^{5,6}), приурочены главным образом к восточной половине Северного Каспия (см. рис. 2). В западной половине моря и в зоне

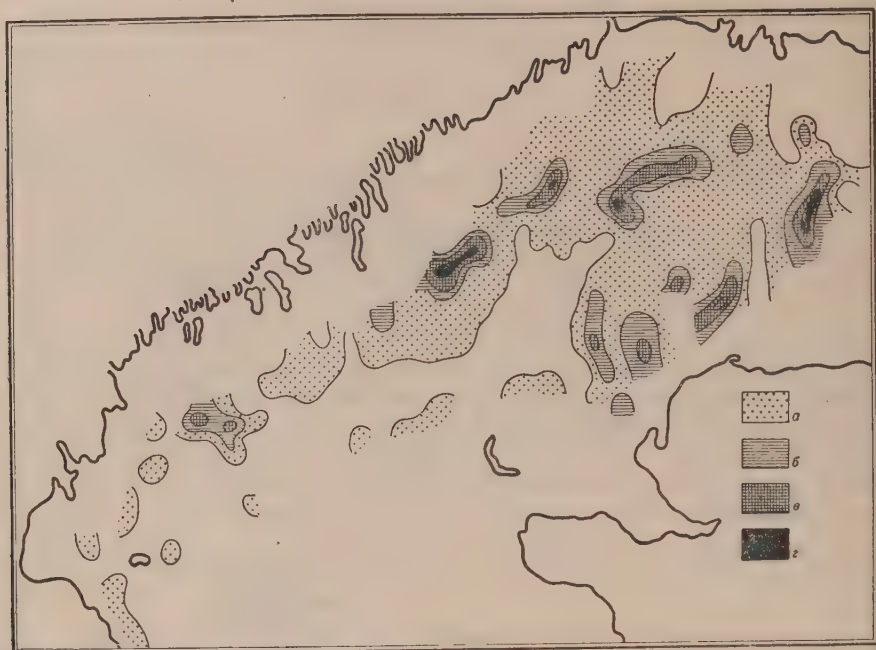


Рис. 2. Распределение биомассы Corophiidae в июне 1952 г. Обозначения те же, что на рис. 1



Рис. 3. Распределение биомассы Gammaridae в июне 1948 г. Обозначения те же, что на рис. 1

свала корофииды встречаются редко и лишь отдельными пятнами; такие пятна наблюдаются иногда вдоль западного побережья и в центральной части.

Количественное распределение гаммарид и кумацей может быть объяс-

по благоприятным пищевым режимом указанных районов. Поток волжских вод несет большое количество органического детрита, и в зоне стыка речных и морских вод происходит его осаждение (3). Этот детрит увлекается течением также и вдоль восточного побережья Северного Каспия, где наблюдаются массовые скопления ракообразных всех групп. В районе свала развивается максимальное количество фитопланктона и зоопланктона, при отмирании которых грунт также обогащается органическим веществом. В районе свала и в восточной половине Северного Каспия повышено и количество микроорганизмов (8).

Для отмеченных районов характерны колебания солености, что неблагоприятно отражается на количественном развитии здесь ряда донных организмов, например, моллюсков и *Nereis succinea*. Однако исследования ряда авторов (3, 4) и наши (см. табл. 1) показали, что большинство северокаспийских ракообразных в пределах Каспийского моря выдерживает значительные изменения солености.

Ряд видов, имеющих существенное значение в питании промысловых рыб и образующих скопления в зоне свала и вдоль восточного и западного побережья, был найден также в Среднем и Южном Каспии, например, *Pontogammarus compressus*, *S. macrurus*, *S. similis*, *Pandorites platycheirus*, *Corophium nobile*, *Pterocuma pectinata* и др. встречаются при солености от 0 до 13‰. Благодаря высокой эвригалинности перечисленные виды ракообразных, в отличие от моллюсков, могут использовать хорошие кормовые условия, существующие в районе свала.

Таблица 1

| Организмы | Благоприятная соленость в ‰ | Пределы выживания в ‰ |
|--|-----------------------------|-----------------------|
| Массовые формы зоны свала | | |
| <i>Stenogammarus compressus</i> | 1—12 | 0—14 |
| <i>Corophium nobile</i> | 1—12 | 0—14 |
| <i>Stenogammarus similis</i> | 2—13 | 1—14 |
| Формы других районов Северного Каспия | | |
| <i>Corophium micronatum</i> | 2—12 | 1—14 |
| <i>Pontogammarus robustoides</i> | 0—14 | 0—20 |
| <i>Pontogammarus maoticus</i> | 1—14 | 0—20 |
| <i>Amathillina spinosa</i> | 8—13 | более 8 |

Если проследить изменения в распределении ракообразных за разные годы, то оказывается, что полоса высоких биомасс (от 2 до 5 г/м²) гаммарид кумацей против дельты Волги и в районе острова Тюленьего не всегда так ярко выражена, как в июне 1952 г. (рис. 1). В июне 1948 г. (рис. 3) зона с повышенной биомассой в указанных районах отсутствовала, причиной этого следует считать развитие заморных явлений, что хорошо показано для района острова Тюленьего, где в июне 1948 г. было констатировано низкое содержание кислорода у дна. В этот период, как было отмечено Я. А. Бирштейном и Н. Н. Спасским, здесь резко снизилась биомасса и других компонентов бентоса (6).

В табл. 2 приведены весенние биомассы ракообразных за 1935—1949 гг. по данным Я. А. Бирштейна и Н. Н. Спасского и за 1950—1952 гг. по нашим данным. Из таблицы следует, что с 1935 по 1938 г. биомасса ракообразных резко снизилась (с 2,6 до 0,38 г/м²), а с 1940 по 1952 г. постепенно увеличивалась и в 1952 г. почти достигла величины 1935 г.

На протяжении рассмотренных лет отмечалось и изменение солевого режима Северного Каспия (10). Значительная эвригалинность большинства северокаспийских ракообразных не позволяет считать изменение солености фактором, определяющим колебание биомассы этой группы бентоса.

Биомасса ракообразных Северного Каспия (г/м²) в 1935—1952 гг.

| Организмы | 1935 г. | 1938 г. | 1940 г. | 1947 г. | 1948 г. | 1949 г. | 1950 г. | 1951 г. | 1952 г. |
|---------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Cammaridae | 1,21 | 0,26 | 0,66 | 0,53 | 0,54 | 0,70 | 0,73 | 0,56 | 1,00 |
| Corophiidae | 0,91 | 0,04 | 0,20 | 0,85 | 0,47 | 0,82 | 0,48 | 0,50 | 0,68 |
| Сumacea | 0,49 | 0,08 | 0,50 | 0,31 | 0,20 | 0,35 | 0,72 | 0,44 | 0,86 |
| Всего Crustacea | 2,61 | 0,38 | 1,36 | 1,69 | 1,21 | 1,87 | 1,93 | 1,50 | 2,54 |

Одной из причин колебания количества ракообразных Северного Каспия может быть нарушение газового режима. Заморы непосредственно связаны с величиной весенних паводков. Сильные паводки выносят в море большое количество детрита, который служит основной пищей ракообразных, поэтому количество ракообразных увеличивается в годы, следующие за большим паводком. Но одновременно высокие паводки создают неблагоприятный газовый режим в районах с илесто-песчанистыми грунтами.

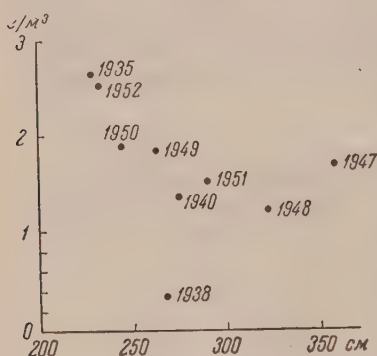


Рис. 4. Зависимость биомассы высших Crustacea от величины волжского паводка. По оси ординат — биомасса, по оси абсцисс — максимальные уровни Волги у Астрахани (по (9))

Зависимость величины биомассы ракообразных Северного Каспия от высоты весеннего паводка Волги (9) обратная (см. рис. 4). В годы высоких паводков биомасса ракообразных снижается (1948 г.), при низких паводках биомасса повышается (1935 г.). Отступление от указанной закономерности наблюдалось лишь в 1938 и 1947 гг. Причиной малого количества ракообразных в 1938 г. (в 1938 г. паводок был очень низкий) можно считать значительное выедание ракообразных в этом году, так как вследствие резкого снижения биомассы моллюсков многие виды рыб переключились на питание ракообразными (6,7). В 1947 г. значительная часть станций бентосной съемки приходилась на зону свала, где наблюдаются, как было отмечено выше, максимальные скопления

ракообразных, поэтому цифры биомассы за этот год оказались выше, чем можно было ожидать. На величине биомассы корофид сказывается помимо волжского стока, влияние стока р. Урала.

Таким образом, основной причиной многолетних изменений биомассы ракообразных Северного Каспия в современных условиях нужно считать величину весеннего волжского паводка и связанные с ним заморные явления.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
рыбного хозяйства и океанографии

Поступило
8 VIII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. М. Беляев, Материалы к познанию флоры и фауны, Изд. Моск. общ. испыт. природы, нов. сер., отд. зоол., в. 3 (1952). ² Я. А. Бирштейн, Тр. Гидробиол. общ., 5 (1953). ³ Я. А. Бирштейн, Зоол. журн., 24, в. 3 (1945). ⁴ Я. А. Бирштейн, Г. М. Беляев, Зоол. журн., 19, в. 4 (1940). ⁵ Я. А. Бирштейн, Н. Н. Спаский, Материалы к познанию флоры и фауны, Изд. Моск. общ. испыт. природы, нов. сер., отд. зоол., в. 3 (1952). ⁶ М. В. Желтенкова, Тр. ВНИРО, 10 (1939). ⁷ М. В. Желтенкова, Тр. ВНИРО, 18 (1952). ⁸ А. И. Жукова, Микробиология, 24, в. 3 (1955). ⁹ Б. Д. Зайков, Высокие половодья и паводки на реках СССР за историческое время, Л., 1954. ¹⁰ Г. Н. Зайцев, Метеоролог. и гидролог., № (1946). ¹¹ А. Ф. Карпевич, ДАН, 54, № 1 (1946). ¹² П. И. Усачев, Тр. Инст. океанол., 2 (1948).

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Г. В. ЗАБЛУДА и М. И. ПРОСТЕВА

**О ПЕРЕДВИЖЕНИИ ПОГЛОЩЕННОГО ЛИСТЬЯМИ
РАДИОАКТИВНОГО ФОСФОРА В КУСТЯЩИХСЯ РАСТЕНИЯХ
ЯЧМЕНЯ**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 7 IV 1956)

Исследованиями ряда авторов установлено, что вода (¹⁻⁴), фосфор (²⁻⁴) и азот (⁵), поглощаемые корневой системой и передвигающиеся в надземные органы, в кустящихся растениях хлебных злаков распределяются между главными и побочными стеблями при поглощении их как зародышевыми, так и узловыми корнями. Значительно слабее изучен вопрос о передвижении и распределении в кустящихся растениях тех минеральных веществ, которые поглощаются листьями при внекорневой подкормке. Между тем применение радиоактивных изотопов для изучения передвижения веществ в растениях (⁶⁻⁸) открыло большие возможности для исследований в этом направлении.

В проводимых нашей лабораторией исследованиях, касающихся изучения взаимосвязей между главными и побочными стеблями кустящихся растений хлебных злаков, мы поставили задачу выяснить некоторые особенности поглощения радиофосфора листьями главных и побочных стеблей и проследить передвижение его из главных стеблей в побочные и из побочных в главные в фазы кущения, стеблевания и колошения.

Для решения поставленной задачи в 1955 г. были проведены опыты с ячменем сорта Винер. Посев произведен 20 V в сосуды емкостью 5 кг абсолютно сухой почвы. Поливка производилась по весу, из расчета 70% от полной влагоемкости почвы. Растения выращивались на открытой площадке ботанического сада университета.

При наступлении соответствующей фазы развития растений готовился раствор $\text{Na}_2\text{HPO}_4^{32}$ в концентрации 0,1 мкг/мл и разливался в пробирки с таким расчетом, чтобы в фазу кущения было дано по 2, а в фазы стеблевания и колошения по 3 мкг на каждое растение. Пробирки закреплялись в наклонном положении возле подопытных растений и в них погружались верхние листья только главных или только побочных стеблей. Для парал-



Рис. 1. Передвижение радиофосфора из побочных стеблей в главный стебель у ячменя. Слева — главный стебель, справа — два побочных стебля

лельных опытов подбирались растения, сходные по состоянию развития и с одинаковым числом побочных стеблей. На время опыта сосуды с растениями помещались под навес и здесь оставлялись с 11 час. вечера до 5 час. утра.

После 6 час. поглощения листьями радиофосфора пробирки с раствором убирались, оставшийся на поверхности листьев раствор смывался водопроводной водой и вынутые из почвы растения высушивались в сушильном шкафу при температуре 60° в течение 5—6 час. Затем растения одной повторности использовались для получения радиоавтографий, а в растениях двух других повторностей на счетчике Гейгера-Мюллера определялось содержание радиофосфора в листьях, стеблях и колосьях. Полученные данные перечислялись в импульсах в минуту на 1 г сухого вещества.

Результаты исследований показали, что во всех проведенных нами 27 опытах, включая и предварительные ориентировочные опыты, поглощенный листьями радиофосфор передвигается как из главных стеблей в побочные, так и из побочных в главные. В качестве примера на рис. 1 представлена радиоавтография растения, которое в фазу стеблевания поглощало радиофосфор из раствора листьями побочных стеблей. На этой радиоавтографии зафиксировано, что уже через 6 час. после начала опыта радиофосфор передвинулся из листьев побочных стеблей в узел кушения и затем поднялся до самой верхушки верхнего листа главного стебля.

Таблица 1

Распределение поглощенного листьями радиофосфора по отдельным органам растений (содержание P^{32} в имп/мин на 1 г сух. веш.)

| Органы растений | | Кушение | Стеблевание | Колошение |
|--------------------------------------|-------------------|---------|-------------|-----------|
| Поглощение листьями главного стебля | | | | |
| Главный стебель | Листья | 14353 | 15733 | 14667 |
| | Стебли | 6545 | 2931 | 430 |
| | Колосья | — | — | 106 |
| Побочный стебель | Листья | 1364 | 1240 | 270 |
| | Стебли | 2875 | 1654 | 139 |
| | Колосья | — | — | 69 |
| Поглощение листьями побочного стебля | | | | |
| Побочный стебель | Листья | 13278 | 14138 | 13476 |
| | Стебли | 1722 | 1433 | 610 |
| | Колосья | — | — | 121 |
| Главный стебель | Листья | 381 | 171 | 83 |
| | Стебли | 433 | 173 | 32 |
| | Колосья | — | — | 79 |

Данные количественного распределения радиофосфора по отдельным органам растений представлены в табл. 1, из которой видно, что радиофосфор в большем количестве накапливается во всех органах тех стеблей, листьями которых происходит поглощение его из раствора. Кроме того, из данных табл. 1 видно, что когда радиофосфор поглощается из раствора листьями главных стеблей, то в побочных стеблях его накапливается больше, чем в главных стеблях в случае, когда он поглощается из раствора листьями побочных стеблей. Но независимо от того, листьями каких стеблей поглощается радиофосфор из раствора, содержание его во всех органах понижается по мере перехода растений от фазы кушения к фазе колошения за исключением тех листьев, которые поглощали радиофосфор непосредственно из раствора.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. В кустящихся растениях ячменя поглощенный листьями радиофосфор передвигается как из главных стеблей в побочные, так и из побочных в главные.

2. Поглощенный листьями радиофосфор более интенсивно передвигается из главных стеблей в побочные, чем из побочных стеблей в главные.

3. С возрастом растений интенсивность передвижения радиофосфора падает как в направлении из главного стебля в побочные, так и в направлении из побочных стеблей в главные.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького,
Свердловск

Поступило
2 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. В. Красовская, В. А. Кумаков, Тр. Инст. физиол. раст. им. К. А. Тимирязева АН СССР, 7, 2 (1951). ² И. И. Колосов, С. Ф. Шалденкова, ДАН, 105, № 1 (1952). ³ И. И. Колосов, С. Ф. Ухина, ДАН, 91, № 2 (1953). ⁴ И. И. Колосов, Тр. Инст. физиол. раст. им. К. А. Тимирязева АН СССР, 8, 2 (1954). ⁵ М. С. Миллер, Ботан. журн. СССР, 35, № 5 (1950). ⁶ А. Л. Курсанов, М. В. Турбина, И. М. Дубинина, ДАН, 93, № 6 (1953). ⁷ А. Л. Курсанов, Вестн. АН СССР, № 12 (1953). ⁸ А. В. Петербургский, Н. К. Сидорова, ДАН, 105, № 5 (1955).

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Л. И. ОРЕЛ и Г. Б. САМОРОДОВА-БИАНКИ

**СОДЕРЖАНИЕ КАРОТИНОИДОВ И ПРОЦЕСС ОПЛОДОТВОРЕНИЯ
В ГИНЕЦЕЯХ РАЗНОГО ВОЗРАСТА У ТОМАТА И КАРТОФЕЛЯ**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 7 IV 1956)

Связь каротиноидов с генеративными функциями растений отмечали П. М. Жуковский и Ж. Медведев⁽⁴⁻⁶⁾. Эти авторы обратили внимание также на накопление каротиноидов в рыльце тыквы (*Cucurbita pepo* L.) к моменту зацветания. К. Е. Овчаров^(8,9) проводил анализы цветков различных сортов хлопчатника и установил, что содержание каротиноидов в гинецеях увеличивается по мере созревания цветка.

В настоящей статье приводятся данные, характеризующие динамику накопления каротиноидов в рыльцах и завязях картофеля (*Solanum tuberosum* L.) сорта Камераз и в гинецеях сортов томата (*Lycopersicon esculentum* Mill.) по мере созревания цветка (табл. 1 и 2). Определение каротиноидов производилось хроматографическим и колориметрическим методами⁽³⁾.

Таблица 1

Содержание каротиноидов в рыльцах *Solanum tuberosum* L., сорт Камераз, в различные фазы развития цветка

| Фа з ы (дни после кастрации) | В мг на 100 г сыр. вещ. | | | В мг на 100 рылец | | |
|---|-------------------------|----------|------------------|-----------------------|----------|------------------|
| | сумма каротиноидов | каротины | ксанто- филлы | сумма каротиноидов | каротины | ксанто- филлы |
| Сразу после кастрации . . | 10,6 | 4,2 | 6,4 | 8,5 | 3,2 | 5,3 |
| Через 2 дня, в свежерас- пустившихся цветках . . | 13,0 | 4,7 | 8,3 | 15,6 | 5,7 | 9,9 |
| Через 3 дня, | 18,7 | 6,0 | 12,7 | 24,3 | 7,8 | 16,5 |
| Через 7 дней | 17,0 | — | — | 23,8 | — | — |

Из табл. 1 видно, что по мере развития и созревания цветка у картофеля сорта Камераз идет накопление каротиноидов в рыльцах. Концентрация каротиноидов увеличивается от 10,6 мг* в фазу желто-зеленого бутона (момент кастрации) до 13 мг в свежераспустившемся цветке (через 2 дня после кастрации) и до 18,7 мг через 3 дня после кастрации.

Накопление каротиноидов отчетливо видно и при пересчете содержания на 100 рылец. Анализы завязей картофеля сорта Камераз на содержание каротиноидов в некоторые фазы показали, что в них также происходит накопление каротиноидов по мере развития цветка. Через 60 час. после кастрации желто-зеленых бутонов (через 2½ дня) содержание каротиноидов в завязях картофеля этого сорта составляло 1,6 мг, через 72 часа (через 3 дня) — 2,7 мг.

* Все цифры в самом тексте приводятся в мг на 100 г сырого вещества.

Таким образом, на 2 и 3 день после кастрации желто-зеленых бутонов рыльце и завязи картофеля сорта Камераз наблюдается накопление каротиноидов. Именно эти сроки отмечаются селекционерами как наиболее благоприятные для проведения опыления у картофеля (7,10). На 7 день после кастрации и в рыльце и в завязи картофеля содержание каротиноидов снижалось (в рыльце до 17 мг, в завязи до 1,9 мг).

Хорошо видно накопление каротиноидов по мере созревания цветка в гинецеях томата (табл. 2). У сорта Сливовидный от 1 дня к 6 (через 5 дней после кастрации желтовато-зеленого бутона) содержание каротиноидов увеличивалось от 4,4 до 12,6 мг; у сорта Грушевидный в эти же сроки содержание каротиноидов увеличивается от 7,5 до 9,5 мг.

На 9 день после кастрации желтовато-зеленых бутонов у обоих сортов наблюдалось снижение содержания каротиноидов (сорт Сливовидный — 9,4 мг, сорт Грушевидный — 8,8 мг).

Таблица 2

Динамика накопления каротиноидов в гинецеях. *Lycopersicon esculentum* Mill.

| С о р т | В мг на 100 г сыр. веш. | | | В мг на 100 гинецеев | | |
|-----------------------|---|------|------|----------------------|------|------|
| | дни после кастрации желтовато-зеленого бутона | | | | | |
| | 1 | 6 | 9 | 1 | 6 | 9 |
| сливовидный | 4,4 | 12,6 | 10,4 | 5,6 | 16,5 | 12,4 |
| грушевидный | 7,9 | 9,5 | 8,8 | — | — | — |

Таким образом, максимальное содержание каротиноидов у этих двух сортов томата наблюдалось на 5 день после кастрации желтовато-зеленого бутона. Именно в этот момент цветки исследованных сортов томата находятся в наиболее жизнедеятельном состоянии. Эмбриологический анализ завязей показал, что при опылении рыльца, выдержанного 5—6 дней после кастрации желтовато-зеленого бутона, все процессы, характеризующие оплодотворение, протекают быстрее, чем при опылении цветка в день кастрации или через 9 дней после кастрации (рис. 1). Через 36 час. после опыления рыльца в день кастрации желтовато-зеленого бутона пыльцевые трубки достигают лишь половины столбика. За это же время содержимое пыльцевых трубок, после опыления 6-дневного рыльца, изливается в зародышевые мешки семяпочек. В таких зародышевых мешках спермии сливаются с яйцеклеткой и центральным ядром зародышевого мешка; последнее через 36 час. после опыления обычно претерпевает два деления. При опылении рыльца на 9 день после кастрации желтовато-зеленого бутона пыльцевые трубки через 36 час. после опыления изливают свое содержимое в зародышевые мешки. Однако при этом оплодотворения яйцеклетки не наблюдается, хотя второй спермий и сливается с центральным ядром зародышевого мешка.

Таким образом, процессы оплодотворения лучше всего протекают при опылении 5-дневного гинецея (опыление на 5-й день, считая от момента кастрации желтовато-зеленого бутона). В этот же срок наблюдается максимальное содержание каротиноидов в гинецее. Эти данные хорошо согласуются с указаниями о том, что наиболее жизнеспособное потомство у томата получается при опылении цветков на 6 день после кастрации желтовато-зеленых бутонов (1,2).

Таким образом, проведенные нами анализы разновозрастных рылец и завязей картофеля сорта Камераз показали, что к моменту, наиболее благоприятному для опыления (на 2—3 день после кастрации желто-зеленого

бутона), содержание каротиноидов в этих органах увеличивается, а затем, хотя и незначительно, снижается.

Биохимический и эмбриологический анализы гинеев разного возраста двух сортов томата (Сливовидный и Грушевидный) показали, что наивыс-



Рис. 1. Зародышевый мешок томата Сливовидного через 36 час. после опыления пылью томата сорта Бизон (окраска железным гематоксилином по Гейденгайну, фиксация смесью 70° спирта с ледяной уксусной кислотой (3:1). Об. 90×, ок. 7. а — после опыления рыльца желтовато-зеленого бутона в день кастрации, пыльцевая трубка еще не достигла семязпочки; б — после опыления рыльца, выдержанного без опыления 5—6 дней от момента кастрации желтовато-зеленого бутона, содержимое пыльцевой трубки излилось в зародышевый мешок, видно слияние яйцеклетки со спермием и второе деление ядер эндосперма; в — после опыления рыльца, выдержанного без опыления 9 дней от момента кастрации желтовато-зеленого бутона, содержимое пыльцевой трубки излилось в зародышевый мешок, один из спермиев сливается с центральным ядром. с — синергиды, я — яйцеклетка, ц — центральное ядро зародышевого мешка, з — зигота, з — эндосperm, п. т. — пыльцевая трубка

шее содержание каротиноидов (на 6 день после кастрации желтовато-зеленого бутона) совпадает с наиболее благоприятными условиями прорастания пыльцы и оплодотворения.

Поступило
28 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Д. Брежнев, Я. С. Айзенштадт, Новое в селекции растений, 1954. ² А. М. Горобец, Вестн. ЛГУ, № 10, 7 (1953). ³ А. И. Ермаков, И. К. Мурри др. Методы биохимического исследования растений, 1952. ⁴ П. М. Жуковский, Ж. Медведев, Усп. совр. биол., 36, № 1 (1), 501 (1948). ⁵ П. М. Жуковский, Ж. Медведев, ДАН, 61, № 1, 141 (1949). ⁶ П. М. Жуковский, Ж. Медведев, ДАН, 66, № 5, 965 (1949). ⁷ Л. Н. Кохановская, ДАН, 19, № 4, 28 (1938). ⁸ К. Е. Овчаров, Журн. общ. биол., 15, № 5, 353 (1954). ⁹ К. Е. Овчаров, Витамины в жизни растений, Изд. АН СССР, 1955. ¹⁰ Е. М. Успенский, Тр. Научно-исслед. инст. картоф. хоз., 8, 1 (1935).

А. К. ГЕЙНРИХ

СЕЗОННЫХ РАСАХ У ВЕСЛОНОГОГО РАЧКА *CALANUS TONSUS*
В БЕРИНГОВОМ МОРЕ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 20 II 1956)

Внутривидовые группировки у копепод представляют большой интерес, так как их биологические различия могут оказаться очень существенными при использовании соответствующих видов в качестве показателей гидрологического режима и при установлении зависимостей между планктоном и планктоноядными рыбами. В первую очередь привлекают внимание массовые виды копепод, к числу которых для Берингова, Японского, Охотского морей и северной части Тихого океана относится *Calanus tonsus*.

Нами было исследовано размножение и развитие *C. tonsus* в западных районах Берингова моря. Материалом послужили сборы планктона, произведенные Институтом океанологии Академии наук СССР в 1950—1953 гг. В данной работе использован материал по 1010 пробам.

Изменение соотношения копеподитных стадий в период с июня до января представлено на рис. 1. В первую половину июня численно преобладали копеподиты I стадии. Далее совершался переход в старшие стадии, и в конце июня, а в более прогретых районах и раньше, численно уже преобладали копеподиты V стадии. В августе — сентябре в менее прогретых районах численно доминировали V копеподиты и взрослые самки. Численность калануса по сравнению с июнем уменьшилась. В более теплых районах уже преобладали I—II копеподиты следующей генерации. С октября они перешли в III—IV стадии, которые в это время были наиболее многочисленны. Общая численность калануса в октябре выше, чем в августе, что является следствием размножения. В конце декабря — начале января IV и III стадии продолжали быть наиболее многочисленными. Следующими за ними по численности оказались взрослые самки. С января до июня в Беринговом море не было сборов планктона, но в смежных районах у берегов Камчатки в январе и феврале численно доминировали III—V, а в апреле I копеподитные стадии. Таким образом, *Calanus tonsus* в Беринговом море размножается два раза в год: зимой — ранней весной и в конце лета.

Было изучено изменение длины тела (по длине цефалоторакса) V копеподитной стадии и взрослых самок в период с июня до января. Изменения производились под бинокулярном при помощи окуляр-микрометра при значении одного деления 0,025 мм. Всего было измерено 2742 экз. В июне в разных районах моря средняя длина рачков различна: в самых теплых районах она наименьшая (3,35 мм), в самых холодных наибольшая (3,94 мм). Различия между размерами в разных районах статистически достоверны. Кривые распределения по размерам, представленные на рис. 2, сильно растянуты, некоторые из них двувершинны. В южных районах численность крупных каланусов меньше, чем в северных.

В августе — сентябре в V стадии в слое воды 0—200 м присутствовали только крупные рачки ($3,90 \text{ мм} \pm 0,009$; n 274), а группа мелких совершенно исчезла. В слое 200—500 м на некоторых станциях еще встречались в

незначительном количестве мелкие рачки в V стадии. Промеры взрослых самок показали, что они мельче ($3,50 \text{ мм} \pm 0,01$; $n 257$) встречающихся в это время рачков в V стадии и близки по длине к мелким рачкам, наблюдавшимся в июне. Следовательно, в августе размножались только мелкие рачки, а крупные оставались в V копеподитной стадии.

В конце декабря — начале января и V стадия, и взрослые самки были представлены крупными рачками (V стадия $3,86 \text{ мм} \pm 0,05$; $n 22$, взрослые самки $3,94 \text{ мм} \pm 0,02$; $n 120$). Ранней весной они должны присту-

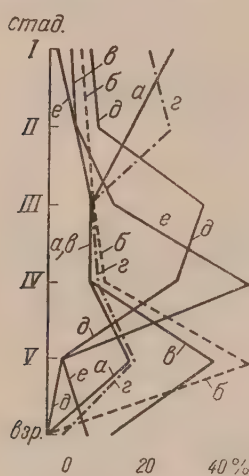


Рис. 1

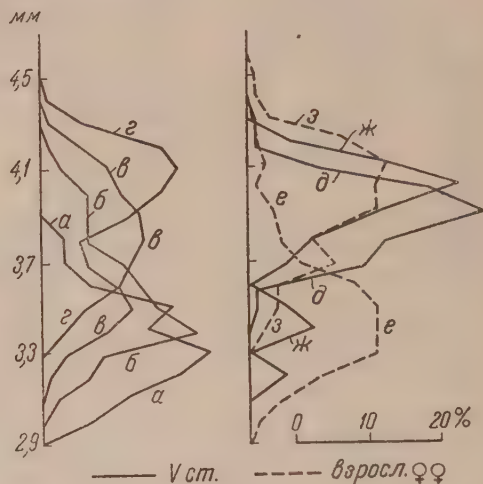


Рис. 2

Рис. 1 Возрастной состав популяции *C. tonsus*, а — в первую половину июня, б — в конце июня, в — в августе — сентябре в менее прогретых районах, г — в августе — сентябре в более прогретых районах, д — в октябре, е — в декабре — в январе

Рис. 2. Длина цефалоторакса у V копеподитной стадии и у взрослых самок *C. tonsus*. а — г — в июне в разных районах моря от теплых к холодным, д, е — в августе — сентябре, ж, з — в декабре — январе. Численность каждой размерной группы дана в процентах к общей численности

пить к размножению. Два периода размножения *C. tonsus* связаны с размножением двух разных групп рачков, каждая из которых моноциклична.

Таким образом, обнаруженные нами группировки *C. tonsus* отличаются по размеру тела, по распространению, по времени размножения, по условиям, в которых оно происходит. Крупные рачки размножаются в период, когда температура воды в поверхностных горизонтах близка к годовому минимуму. Во время размножения мелких рачков температура воды достигает годового максимума. Впрочем, взрослые особи и у тех, и у других живут в горизонтах ниже 200 м, где в течение года температура воды почти не изменяется. Но молодь крупных и мелких рачков, поднимаясь в верхние горизонты, попадает в резко различные условия существования. Кроме того, у крупных и мелких рачков продолжительность одних и тех же стадий различна. Так, крупные рачки меньше, чем за месяц проходят II, III, IV стадии, а V стадия существует длительно, и численно они доминируют с конца июня, по крайней мере до декабря. У мелких рачков длительны III и IV стадии — они преобладают по численности в октябре, январе, феврале, апреле и далее, вероятно, до июня, когда в условиях потепления и развития фитопланктона они переходят в V, а затем и во взрослую стадию.

Численность, а вместе с тем и продукция крупных рачков больше, чем мелких, так как по нашим данным годовой максимум численности этого вида приходится на период преобладания молодых крупных рачков, а после размножения мелких рачков численность мало увеличивается. Можно предполагать, что крупные рачки в большей степени используются планктонояд-

ми рыбами, во-первых, в силу их большей численности, во-вторых, потому, что в летнее время в период усиленного откорма большинства рыб у крупных рачков длительно преобладают V копеподиты, которые относительно крупны и содержат запасы жира. У мелких рачков только в начале лета продолжительно преобладает V стадия, далее ее сменяют взрослые, живущие глубже 200 м, а затем мелкие молодые особи.

Морфологических отличий в строении крупных и мелких рачков не обнаружено.

Эти две группы рачков могут быть названы сезонными расами. Сезонные расы известны и для других животных. Для рыб, например, этот вопрос обсуждался Л. С. Бергом ⁽¹⁾.

В Японском море, согласно К. А. Бродскому ⁽²⁾, *S. tonsus* тоже размножается два раза в год: зимой и летом, т. е. в очень различных условиях. Может быть, и там существуют две сезонные расы.

До сих пор у копепод не отмечалось существования сезонных рас. Но возможно, что они будут обнаружены и у других видов, если этому вопросу будет уделено должное внимание. Так, Оствед ⁽³⁾ обнаружил в Норвежском море у *Calanus finmarchicus* два периода размножения, причем оказалось, что летом в размножении участвует не вся популяция, а только часть ее, в то время как другая часть остается в старших копеподитных стадиях на глубинах. Может быть, это явление связано также с присутствием сезонных рас.

Поступило
28 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. С. Берг, Изв. Акад. наук СССР, отд. матем. и естеств. наук, в. 5 (1934). ² К. А. Бродский, ДАН, 19, № 1—2 (1938). ³ О.-J. Østvedt, Hvalrådets skrifter, 40 (1955).

Академик АН УССР Е. Б. БАБСКИЙ и Б. Л. КАРПМАН

ОТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ВРЕМЕНЕМ СОКРАЩЕНИЯ ЖЕЛУДОЧКОВ СЕРДЦА И СЕРДЕЧНЫМ РИТМОМ

Вопрос о соотношении между длительностью систолы желудочков сердца и сердечным ритмом изучался разными авторами. При этом о длительности систолы судили по продолжительности комплекса QRST электрокардиограммы. Предложен ряд различных формул, отражающих зависимость времени так называемой электрической систолы от длительности сердечного цикла или от частоты сердечных сокращений. Эта зависимость у некоторых авторов носит характер линейной функции ⁽¹⁾, у других — квадратичной ⁽²⁾, кубической ⁽³⁾, логарифмической ⁽⁴⁾. Тот факт, что предлагаемые формулы дают различную математическую характеристику одной и той же биологической закономерности, может быть объяснен тем, что при том же диапазоне изменения аргумента, с которым имеют дело физиологи (врачи (изменения сердечного ритма от 50 до 100 ударов в 1 мин.)), кризиса функции незначительна и последняя практически не отличается от линейной.

Наибольшее признание получили следующие 2 вида формул: $S = k \sqrt{C}$ и $S = mC + n$, где S — длительность систолы, C — длительность сердечного цикла, k, m, n — постоянные коэффициенты. Значение коэффициента k у разных авторов различно: 0,37 для мужчин, 0,40 для женщин ⁽²⁾ у одних, 0,39 ⁽⁵⁾, у других, 0,374 для мужчин и 0,387 для женщин ⁽⁹⁾ у третьих. Значения коэффициентов m и n также различны у разных авторов. Разнообразие значений коэффициентов может быть объяснено тем, что некоторые авторы основывались на небольшом числе исследований; кроме того, точное определение длительности интервала QRST электрокардиограммы часто бывает затруднено в связи с нечетким переходом зубца Т в возбудительную электрическую линию.

Существенным недостатком приведенных формул является то, что они отражают зависимость от сердечного ритма длительности электрической систолы, а не действительной — механической систолы. Известно, что электрическая систола, т. е. длительность интервала QRST электрокардиограммы, не идентична механической систоле (времени сократительного процесса мускулатуры желудочков сердца). Так, в экспериментах на животных показано, что механическая систола начинается после начала зубца R электрокардиограммы (по Гартену ⁽⁷⁾ через 0,017—0,021 сек., по Уиггеру ⁽⁸⁾ через 0,010—0,033 сек.), т. е. значительно позже начала электрической систолы — зубца Q электрокардиограммы. Кроме того, механическая систола заканчивается, как правило, раньше конца зубца Т электрокардиограммы. Таким образом, электрическая систола не отражает точно длительности сердечного сокращения.

Зависимость длительности механической систолы от сердечного ритма изучалась лишь в одной работе ⁽⁹⁾. Авторами ее была предложена формула:

$$S = \frac{60}{k\sqrt{R}}$$
где R — частота сердечных сокращений в минуту, k' — коэффициент, равный 25 при положении лежа. После простых преобразований эта формула приобретает вид $S = k\sqrt{C}$, где $k = 0,309$. Данные, по-

служившие основой для расчета, были получены этими авторами путем записи у человека пульса сонной артерии. Понятно, что они не могут претендовать на точность, так как при этом методе не учитывается фаза изометрического напряжения желудочков, являющаяся составной частью систолы, и, повидимому, включается протодиастолический период, который рассматривается как начало диастолы.

В самое последнее время итальянские авторы (¹⁰), пользуясь методикой баллистокардиографии, изучили временные соотношения между «гемодинамической» систолой и сердечным ритмом. Эта зависимость, по их данным, выражается следующей формулой: $S = 0,247\sqrt{C}$. «Гемодинамическая» систола определялась по интервалу между зубцами Н и К баллистокардиограммы. По нашим данным, этот интервал примерно соответствует продолжительности изгнания крови из желудочков и, следовательно, не отражает длительности систолы желудочков в целом.

В данной работе мы пользовались методикой исследования механических проявлений сердечной деятельности — кардиогемодинамографией (¹¹⁻¹³), которую теперь мы предпочитаем называть динамокардиографией. Эта методика дает возможность определять как общую продолжительность механической систолы, так и отдельных фаз сердечного цикла. При ее помощи мы детально изучили соотношения действительной продолжительности систолы желудочков сердца и сердечного ритма. Этот вопрос представляет не только теоретический, но и практический интерес, так как в условиях патологии возможно относительное удлинение продолжительности систолы.

Обследованию были подвергнуты 100 здоровых лиц в возрасте от 20 до 40 лет, не предъявлявших жалоб на функцию аппарата кровообращения, среди них 20 женщин. В число обследованных не включались те, у которых в анамнезе имелся ревматизм, а также приступы загроудинных болей.

Запись динамокардиограммы производилась в положении исследуемого лежа на спине. При этом синхронно с кривой механической работы сердца регистрировалась электрокардиограмма.

Частота сердечных сокращений у обследованных колебалась в широких пределах от 100 до 50 в минуту, что соответствует колебаниям длительности сердечного цикла от 0,6 до 1,2 сек. Средняя продолжительность сердечного цикла для всех обследованных, подсчитанная при помощи вариационно-статистического метода, оказалась равной 0,887 сек. (среднеквадратическое отклонение равно $\pm 0,194$ сек., средняя ошибка средней арифметической равна $\pm 0,019$ сек.).

Продолжительность механической систолы, подсчитанная по длительности интервалов II + III + IV динамокардиограммы (¹²), также колебалась в широких пределах — от 0,22 до 0,36 сек. Средняя ее продолжительность оказалась равной 0,304 сек. (среднеквадратическое отклонение 0,013 сек., средняя ошибка средней арифметической 0,001 сек.). При распределении данных о продолжительности механической систолы в зависимости от длительности сердечного цикла (см. табл. 1) четко видна корреляция этих двух рядов величин.

Таблица 1

| Интервалы продолжит. сердечного цикла в сек. | Средняя продолжит. сердечного цикла для кажд. интервала в сек. | Длительность механической систолы в сек. | | |
|--|--|--|--------------------------|-----------------------|
| | | по экспер. данным | рассчитанная по формулам | |
| | | | $S = 0,324\sqrt{C}$ | $S = 0,183 C + 0,142$ |
| 0,6—0,69 | 0,64 | 0,258 | 0,259 | 0,259 |
| 0,7—0,79 | 0,77 | 0,283 | 0,285 | 0,283 |
| 0,8—0,89 | 0,86 | 0,305 | 0,301 | 0,299 |
| 0,9—0,99 | 0,97 | 0,316 | 0,319 | 0,319 |
| 1,0—1,09 | 1,08 | 0,342 | 0,337 | 0,339 |
| 1,1—1,19 | 1,16 | 0,348 | 0,350 | 0,354 |

Желая найти зависимость продолжительности механической систолы от длительности сердечного цикла, мы проверили применимость для выражения этой зависимости формул $S = k \sqrt{C}$ и $S = mC + n$. Подставляя в первую из этих формул известные нам средние величины длительности сердечного цикла и механической систолы, находим, что $k = 0,324$ и, следовательно,

$$S = 0,324\sqrt{C}. \quad (1)$$

Сопоставляя величины длительности механической систолы, полученные с помощью этой формулы, с величинами, определенными опытным путем на динамокардиограммах (см. табл. 1 и рис. 1), мы получаем чрезвычайно низкое их совпадение. Максимальный разброс экспериментальных и теоретических величин оказался равным 0,005 сек., т. е. в практически допустимых пределах, так как при расфигуровке кривых точность обычно не превышает 0,010 сек.

На нашем материале мы можем подтвердить известный факт, что сердечное сокращение у женщин длится примерно на 0,015–0,020 сек. дольше, чем у мужчин. Поэтому в практических целях можно пользоваться значениями k для мужчин 0,32 и для женщин 0,34.

Получаемая из формулы (1) длительность механической систолы оказывается всегда более

короткой, чем по формулам для электрической систолы, причем эта разница возрастает пропорционально \sqrt{C} . С другой стороны, длительность механической систолы, определенная при помощи динамокардиографии, оказывается по причинам, отмеченным выше, всегда больше, чем по формулам: $S = \frac{60}{25\sqrt{R}}$ и $S = 0,247 \sqrt{C}$.

Определение коэффициентов в формуле типа $S = mC + n$ также не представляет трудностей, так как известно, что m есть тангенс угла наклона (α) данной прямой к положительно направленной оси абсцисс. Если по этой оси отложить значения длительности сердечного цикла C , а по ординат — продолжительность систолы S , то, взяв две произвольные точки на прямой, отражающей зависимость между этими двумя величинами, легко найти $\tan \alpha = \frac{S_1 - S}{C_1 - C}$. Подставляя вместо S и S_1 соответственно $k\sqrt{C}$ и $k\sqrt{C_1}$, получим $m = \tan \alpha = k \frac{\sqrt{C_1} - \sqrt{C}}{C_1 - C}$.

Подставляя в эту формулу любые значения длительности сердечного цикла, получаем величину тангенса, или, что то же самое, значение m , которое оказывается примерно равным 0,183. Значение коэффициента n может быть получено, если в формулу $S = 0,183C + n$ будут подставлены любые экспериментальные значения S и C . На нашем материале оказалось наиболее предпочтительным значение $n = 0,142$. Таким образом, мы наводим для зависимости между временем сокращения желудочков и сердечным ритмом выражение:

$$S = 0,183C + 0,142. \quad (2)$$

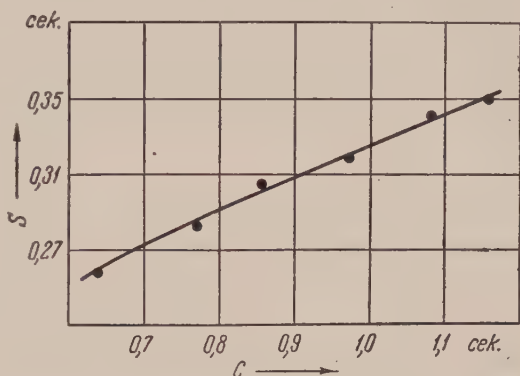


Рис. 1. График зависимости времени сокращения желудочков сердца от длительности сердечного цикла. Сплошная линия соответствует формуле $S = 0,324\sqrt{C}$. Точки — средние данные, полученные путем непосредственных измерений

Длительность механической систолы, рассчитанная при помощи формулы (2), также дает чрезвычайно близкое совпадение с величинами, полученными экспериментально.

Из табл. I видно, что для продолжительности механической систолы желудочков сердца, подсчитанной по обеим предлагаемым формулам, получается максимальное несовпадение в 0,004 сек., т. е. в пределах практической допустимой точности.

При практической проверке формул, т. е. при сопоставлении длительности систолы желудочков, рассчитанной по формулам, и действительно длительности ее, определенной по динамокардиограмме у каждого из 100 обследованных, оказалось, что точное совпадение экспериментальных и теоретических величин отмечено в 39%; расхождение, не превышающее $\pm 0,01$ сек., — у 34% обследованных, расхождение на $\pm 0,02$ сек. — у 22% и расхождение на 0,03 сек. — у 5% обследованных. Эти данные дают нам право полагать, что длительность механической систолы желудочков, превышающая на 0,03 сек. вычисленную по формулам, следует считать удлиненной. Это может иметь значение диагностического признака в клинике.

Институт грудной хирургии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
14 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Adams, J. Clin. Invest., 15, 335 (1936). ² H. C. Bazett, Heart, 7, 353 (1920). ³ L. S. Fridericia, Acta med. Scandinav., 53, 469 (1920). ⁴ R. Ashman, Am. Heart J., 23, № 4, 522 (1942). ⁵ G. K. Fenn, Arch. Intern. Med., 29, № 4, 441 (1922). ⁶ S. N. Cheer, R. C. Li, Chinese J. Physiol., 4, 191 (1930). ⁷ S. Garten, Zs. Biol., 66, 71 (1915). ⁸ C. J. Wiggers, Am. Heart J., 1, 173 (1925). ⁹ W. P. Lombard, O. M. Cope, Am. J. Physiol., 49, 140 (1919). ¹⁰ G. De Simone, C. E. Cucci, F. Masellis, Arch. d. fisiolog., 54, № 1, 6 (1954). ¹¹ Е. Б. Бабский, В. С. Гурфинкель, и др., ДАН, 83, № 6, 957 (1952). ¹² Е. Б. Бабский, Т. С. Виноградова и др., ДАН, 88, № 2, 365 (1953). ¹³ Е. Б. Бабский и др., ДАН, 92, № 1, 18 (1953).

Н. П. ЛЕБКОВА

**СТИМУЛЯЦИЯ ПЕРЕХОДА В НЕРЕСТНОЕ СОСТОЯНИЕ САМЦОВ
И САМОК РЕЧНОЙ МИНОГИ (*LAMPETRA FLUVIATILIS*)
В РЕЗУЛЬТАТЕ ИНЪЕКЦИИ ГИПОФИЗА САЗАНА**

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 9 II 1956)

Метод гипофизарных инъекций, успешно применяемый в практике рыбоводства с целью ускорения созревания половых продуктов, не испытывался на миногах. Между тем это имело бы важное значение как практическое, так и теоретическое, поскольку минога является представителем низшего класса позвоночных животных (*Cyclostomata*), с примитивной эндокринной системой. Учитывая все эти обстоятельства, нам кажется не лишним интереса сообщить некоторые полученные нами данные по стимуляции размножения речной миноги (*Lampetra fluviatilis*) методом гипофизации.

В конце ноября 1954 г. в лабораторный аквариум, в который для обогащения воды кислородом нагнетался воздух, было помещено семь миног вида *L. fluviatilis*, пойманных в р. Нарве и оставшихся живыми после перевозки их из г. Нарвы ЭССР в Москву. До апреля месяца миноги, присавшиеся к стенкам аквариума, вели себя довольно спокойно и «флегматично», почти не отвечая на различного рода внешние раздражения. В начале апреля 1955 г. можно было наблюдать беспокойное движение их в аквариуме, однако половые продукты еще не были текучими. 4 апреля 1955 г., т. е. через 4½ мес. искусственного содержания в аквариуме, три из оставшихся к этому времени живых миноги (2 самца и 1 самка) были инъецированы гипофизом сазана. Провести гипофизацию раньше мы не имели возможности. Так как животные были объектом для изучения некоторых генерационных явлений у них, то опасение за преждевременную гибель опытного материала после гипофизарной инъекции обусловило проведение последней лишь в начале апреля.

Гипофиз вводился под кожу в области хвостового плавника. Самцам было введено по одному гипофизу, самке — три. Результат оказался следующим: самцы на 3, а самка на 6 день после гипофизации дали текучие половые продукты. Через несколько дней после этого животные погибли. В 1955 г. естественный нерест нарвской миноги начался лишь 10—15 июня. Следовательно, гипофизация ускорила созревание половых продуктов миноги на 2 мес. Проверка качества спермы под микроскопом показала, что сперматозоиды обладают большой подвижностью и активно устремляются к икринкам.

Интересно, что при оплодотворении наблюдалось движение плазмы на анимальном полюсе икринки. Сразу же после соприкосновения сперматозоидов с икринкой на анимальном полюсе икринки появляется несколько азматических каплевидных или псевдоподиевидных выпячиваний, и одновременно с этим в области их появления куполообразно отходит оболочка. Через несколько секунд эти выступы плазмы исчезают, и оболочка равномерно отходит по всей поверхности икринки, образуя перивителлиновое пространство. Подобного рода явление описано рядом исследователей

у костистых рыб (^{1,2,4}) и, очевидно, представляет собой процесс секреции из плазмы каких-то веществ, имеющий отношение к образованию перивителлинового пространства. Однако необходимо отметить, что перивителлиновое пространство возникает и у неоплодотворенных яиц миноги, хотя гораздо позже, и поэтому не может быть показателем оплодотворенности икры.

Через 7 час. после оплодотворения часть икры (около 30%) начала развиваться и дошла в своем развитии до стадии бластулы. На этой стадии развитие приостановилось, возможно, по причине неполнокачественности полученной икры, но скорее всего из-за трудности создания в лаборатории необходимых для развития икры миноги условий. Следует также учесть особую чувствительность эмбрионов миноги на стадии перехода от бластулы к гастрoule, о чем можно судить на основании наблюдений за развитием икры после нормального нереста.

Полученные данные требуют дальнейшей проверки в условиях, приближающихся к природным, и на большем количестве животных. Тем не менее они дают основание для ориентировочного заключения о возможности ускорения созревания половых продуктов миноги под влиянием гипофизарных инъекций и об отсутствии видовой специфичности миноги в этом отношении, поскольку инъекция производилась гипофизом костистых рыб (сазана). Не лишенным интереса является и сам факт длительного (5 мес.) содержания взрослых речных миног в аквариальных условиях. Нужно сказать, что ряду исследователей (^{3,5,6}) удавалось выдерживать миногу в аквариумах до нерестового состояния, однако факт получения зрелых половых продуктов от таких аквариальных животных ускоренным гипофизарным путем осуществлен нами впервые.

Поступило
3 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. А. Детлаф, А. С. Гинзбург, Зародышевое развитие осетровых рыб (севрюга, осетра и белуги) в связи с вопросами их разведения, Изд. АН СССР, М., 1954. ² А. И. Зотин, ДАН, 89, № 2, 377 (1953). ³ М. И. Иванова-Берг, Уч. зап. Пед. инст. им. Герцена, в. 2, IV (1937). ⁴ С. Г. Крыжановский, Вопр. ихтиол., в. 1, 37 (1953). ⁵ Ф. В. Овсянников, Bull. de l'Acad. impér. des sciences de St.-Petersb., пош. sér., 1 (33), 83 (1890). ⁶ О. В. Чекановская, Тр. Лабор. эксп. зоол. и морфол. ж. воти., 4, 99 (1935).

Л. В. ЛОБАНОВА

ДВИГАТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ СОБАК ПРИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОМ ВЫКЛЮЧЕНИИ ПЕРИФЕРИЧЕСКИХ КОНЦОВ ТРЕХ ДИСТАНТНЫХ АНАЛИЗАТОРОВ

(Представлено академиком К. М. Быковым 2 XI 1955)

В ранее опубликованных нами статьях (⁷⁻¹¹) были изложены результаты исследования секреторно-пищевых и двигательно-пищевых условных рефлексов при последовательном выключении у собак зрения, слуха и обоняния. В данной работе специально исследовалась двигательная активность этих животных.

К. М. Быков характеризует суточную периодику как явление, в основном регулируемое с коры больших полушарий и зависящее от массы раздражений, приходящих в кору мозга через экстеро- и интероцепторы.

Двигательная активность животного является наиболее ярким выражением суточной периодики физиологических функций, отражая постоянные и временные функциональные связи двигательного анализатора с разнообразнейшими элементами внешней и внутренней среды организма. Изучение последней у собак, находящихся в условиях ограниченной возможности контактирования с внешней средой вследствие постепенного выключения периферических концов трех дистантных анализаторов, представляет немалый интерес для анализа состояния их высшей нервной деятельности.

Для определения двигательной активности собак мы проводили наблюдение за животными непрерывно в течение суток. Наряду с этим производилась регистрация их двигательной активности при помощи актографической методики. Животное помещалось в клетку размером $2,9 \times 1,7$ м с подвижным полом, составленным из пяти отдельных частей. Под каждую часть пола подкладывались резиновые баллончики, соединенные с капсулами Маррея. Таким образом, регистрация движений собаки осуществлялась отдельно с каждого участка клетки, благодаря чему можно было судить не только об общей двигательной активности животного, но до некоторой степени и о характере его движений. Запись производилась на ленте суточного кимографа.

Имея в виду влияние на ритмику суточной активности условий содержания и питания животных, мы проводили свои наблюдения всегда при одних и тех же условиях. Собаки кормились 2 раза в день — в 8 час утра и в 4 часа дня. Уборка помещения производилась после кормления. Экспериментатор наблюдал за животным через небольшое окно в дверях клетки.

Выключение периферического конца зрительного анализатора производилось при помощи экстирпации глазных яблок, выключение слухового — разрушением улиток (при этом в большей или меньшей степени повреждался и вестибулярный аппарат), обонятельного — перерезкой обонятельных нервов. Интервалы между операциями составляли от 1 до 9 мес. Наблюдения проводились на 5 собаках (Бобик, Серый, Черный, Пеки, Бек) с 1952 по 1954 г.

В норме периодика суточной активности наших собак носила многофаз-

ный характер. Периоды покоя и бодрствования сменялись от 16 до 45 раз в сутки. Как правило, непрерывный сон продолжался не более 30—50 мин. в редких случаях 1,5—2 часа. Коэффициент двигательной активности (отношение числа часов бодрствования к числу часов сна) у разных собак колебался в пределах от 0,92 до 1,28 (табл. 1). Периоды максимальной двигательной активности у большей части собак приходились на дневную часть суток. Мочились собаки 2—3 раза в сутки, акт дефекации производили 1 раз в сутки.

После выключения периферических концов зрительного анализатора у собак наблюдалось снижение суточной двигательной активности в условиях вивария. Так например, Серый и Черный до энуклеации бодрствовали 13,5 час. в сутки, после операции — 8,5—9, Бобик до операции 11,5 час. после операции 7,5 час. и т. п.

Ритмика суточной активности после энуклеации сохраняла многофазный характер, периоды сна и бодрствования также часто сменяли друг друга.

Таблица 1

Коэффициент двигательной активности у подопытных собак после последовательного выключения зрительного, обонятельного и слухового анализаторов

| | В норме | После энуклеации | После перерезки обонятельных нервов | После разрушения улиток |
|--------|---------|------------------|-------------------------------------|-------------------------|
| Бобик | 0,92 | 0,45 | 0,41 | — |
| Серый | 1,28 | 0,55 | 0,20 | 0,26 |
| Черный | 1,28 | 0,60 | 0,33 | 0,33 |
| Пеки | 1,00 | 0,41 | — | 0,60 |
| Бек | 1,00 | 0,26 | 0,20 | — |

Число актов мочеиспускания и дефекации не изменялось.

В то время как в клетке, в условиях, где животное получало весьма ограниченное количество раздражений, его двигательная активность снижалась, в обстановке с большим разнообразием раздражителей наблюдалась иная картина. Выведенное на прогулку или переведенное в новое помещение животное при-

ходило в состояние длительной, почти непрерывной двигательной активности, то и дело настораживалось, все обнюхивало и «ощупывало».

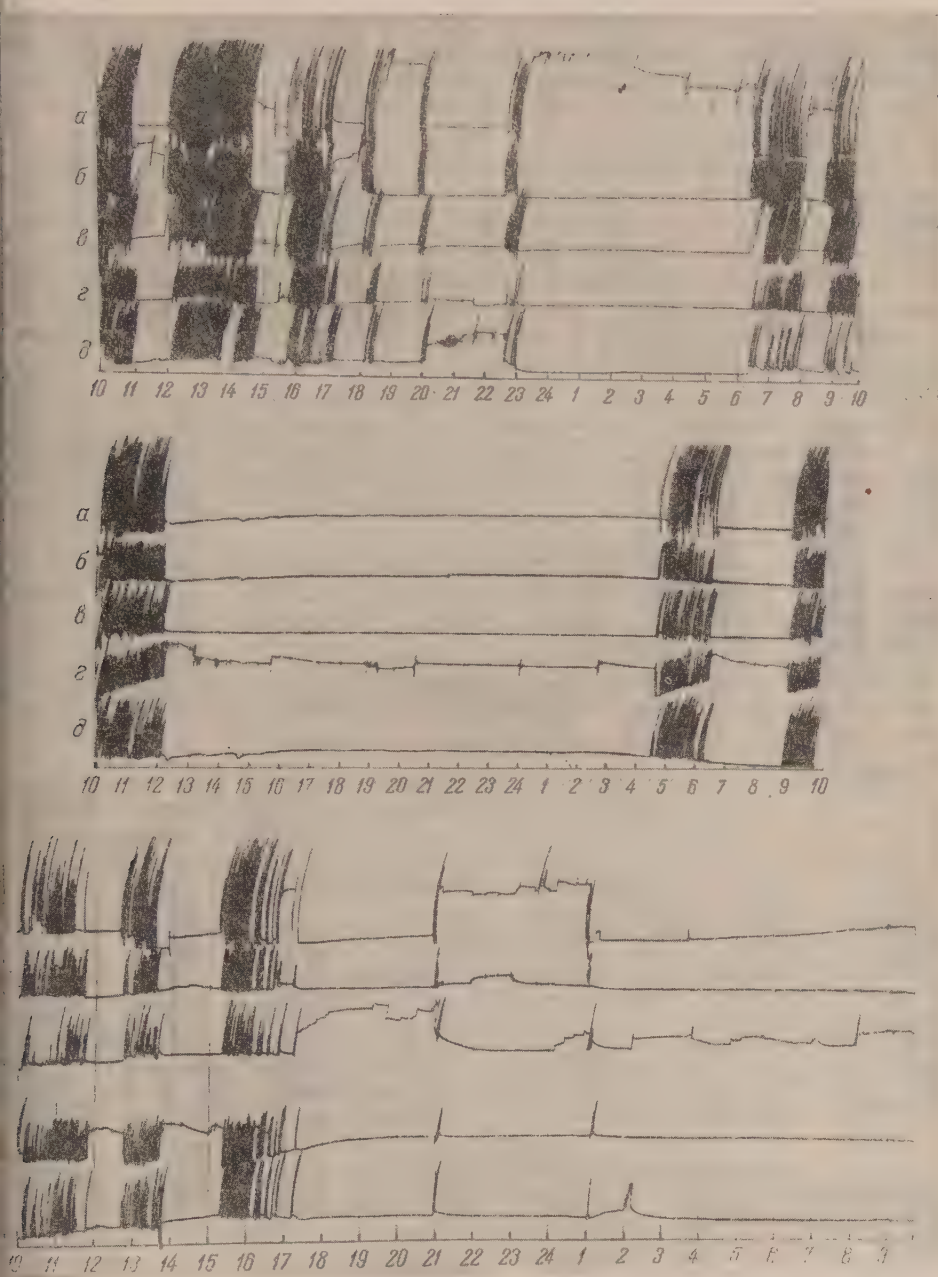
Значительную двигательную активность щенков, подвергшихся энуклеации после прозревания, отмечают И. А. Аршавский, С. И. Еникеева, Е. М. Ингерман и А. А. Оганисян (2). А. А. Волохов и Г. А. Образцова (4) наблюдали усиление двигательной активности у части крольчат, лишенных зрения; у других, напротив, имело место ослабление двигательной активности. Неоднотипность результатов связана, повидимому, с индивидуальными особенностями нервной системы подопытных животных.

После выключения периферического конца обонятельного анализатора у собак, предварительно лишенных зрения, наступало еще большее снижение двигательной активности. Многофазный характер суточной активности сохранялся. Число актов мочеиспускания и дефекации также не изменялось. Двигательная активность собак при осуществлении исследовательского рефлекса в новой обстановке заметным образом повышалась.

После выключения третьего, слухового анализатора у собак, лишенных зрения и обоняния, поведение животных в условиях вивария почти не изменялось. Значительно увеличивалась продолжительность непрерывного сна (до 5—8 час.), соответственно сокращалось и число сменяющих друг друга фаз сна и бодрствования.

Ниже приводятся актограммы собаки Черного, лишенной зрения, обоняния и слуха (см. рис. 1). Значительную двигательную активность Черного 9 IV 1954 г. по сравнению с его активностью 13 и 20 IV 1954 г. мы объясняем тем обстоятельством, что 9 IV собака была переведена в клетку, приспособленную для регистрации двигательной активности, за 5—10 мин. до начала записи, когда не угас еще ориентировочный рефлекс на новую обстановку. Значительно меньшую активность проявляло животное после четырех (13 IV) и одиннадцати (20 IV) дней пребывания в актографической

етке. В новой обстановке собаки на некоторое время приходят в состояние двигательной активности. В клетке же, в условиях, где ориентировочный рефлекс недоступен анализу животного вкусовые, тактильные и температурные раздражения давно угас, большую часть суток (16—18 час.) со-



с. 1. Актограммы собаки Черного, лишенного зрения, обоняния и слуха. А: 9 IV 1954 г.; 13 IV 1954 г.; В: 20 IV 1954 г. а, б, в, г, д — регистрация движений собаки с пяти различных участков клетки. Отметка времени 1 раз в час

ки проводят в спокойном состоянии. Однако достаточно незначительного колебания внешней среды, толчка по стеллажу, на котором лежит собака, или легкого к ней прикосновения, чтобы вызвать у животного ориентиро-

вочный рефлекс. Собака вскакивает и на некоторое время приходит в состояние бодрствования. Двигательный анализатор вместе с кожным и вкусовым выступают в качестве заместителей зрения, слуха и обоняния при осуществлении собакой ориентировочно-исследовательского рефлекса.

Сопоставляя свои данные с данными В. С. Галкина⁽⁵⁾ и К. С. Абуладзе⁽¹⁾, производивших одновременное выключение дистантных анализаторов, мы констатируем значительную разницу в поведении животных. Собаки одновременно лишенные зрения, обоняния и слуха, 23—23,5 часа в сутки проводили в глубоком непрерывном сне, часто переставая на длительный срок самостоятельно питаться. Суточная активность наших животных, хотя и обнаруживала постепенное снижение по мере выключения дистантных анализаторов, но никогда не достигала состояния, характерного для собак лишенных рецепторов одновременно. Собаки спали только 16—18 час. в сутки, их суточная ритмика носила многофазный характер, периоды сна и бодрствования сменялись от 10 до 30 раз в сутки. Наибольшая продолжительность непрерывного сна составляла 5—8 час. Постепенное лишение организма периферических концов дистантных анализаторов, в отличие от одновременного, неизбежно приводит к функциональной перестройке других анализаторных систем, обеспечивающей последним возможность относительного замещения утраченных организмом сигнализаций.

Б. Н. Клосовский и Е. Н. Космарская⁽⁶⁾, производившие одновременное выключение дистантных рецепторов, но не у взрослых собак, а у щенков (до 3 мес.), также отмечают хорошую приспособляемость животных к новым условиям существования.

В то время как суточный ритм нормальных животных определяется главным образом раздражителями внешней среды, у собак, лишенных дистантных анализаторов, преобладающая роль в поддержании суточного ритма принадлежит интероцептивной стимуляции. Раздражения, исходящие из внутренней среды организма, обусловленные деятельностью внутренних органов и тканей, определяют суточную периодику двигательной активности.

Лаборатория интероцептивных условных рефлексов
Института физиологии им. И. П. Павлова
Академии наук СССР

Поступило
27 X 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. С. Абуладзе, Тез. докл. Совещ. по пробл. высш. нервной деятельности, 1937.
² И. А. Аршавский, С. И. Еникеева и др., Бюлл. эксп. биол. и мед. 15, 5 (1948). ³ К. М. Быков, Избр. произведения, 1, 1954. ⁴ А. А. Волохов, Г. А. Образцова, Физиол. журн. СССР, 37, 3 (1951). ⁵ В. С. Галкин, Арх. биол. наук, 30, 1—2 (1933). ⁶ Б. Н. Клосовский, Е. Н. Космарская, Бюлл. эксп. биол. и мед., № 9 (1955). ⁷ Л. В. Лобанова, 16 Совещ. по пробл. высш. нервн. деят., Тез. и рефер. докладов, 1953. ⁸ Л. В. Лобанова, ДАН, 96, № 5 (1954). ⁹ Л. В. Лобанова, ДАН, 97, № 2 (1954). ¹⁰ Л. В. Лобанова, Автореферат диссертации, Л., 1954. ¹¹ Л. В. Лобанова, ДАН, 108, № 2 (1956).

З. В. УСОВА

**НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЯ ДЕЙСТВИЯ ДДТ И
ГЕКСАХЛОРАНА НА МОШЕК (СЕМ. SIMULIIDAE) В ЛАБОРАТОРНЫХ
УСЛОВИЯХ И В ПРИРОДЕ**

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 22 II 1956)

Мошки составляют значительный процент в комплексе «гноса» Карело-Финской ССР, поэтому разработка мер борьбы с ними является актуальной задачей. В литературе имеются данные (¹⁻⁸) лишь о применении ДДТ в борьбе с личинками мошек в Северной Америке. Крайне недостаточны сведения об эффективности действия гексахлорана против мошек (^{2, 5}).

В 1954—1955 гг. нами проводились опыты по испытанию токсичности ДДТ, гексахлорана (ГХЦГ), гексахлорана, обогащенного гамма-изомером на 23—28% (ГХЦГ (23—28%)), и гексахлорана, обогащенного гамма-изомером на 84,6% (ГХЦГ (84,6%)), на все фазы развития мошек как в лабораторных условиях, так и в природе. Все препараты в наших опытах использовались в виде солярово-масляных эмульсий различных концентраций. Изучение проводилось путем наблюдения за поведением мошек и установления сроков гибели после действия на них вышеуказанных препаратов.

Для изучения действия инсектицидов на жизнеспособность яиц мы провели 296 опытов. По данным Хокинга (⁵), малые концентрации растворов ДДТ не убивают яиц. Мы применяли для опытов растворы более высоких концентраций: 10; 20; 30; 40; 50%, ДДТ, ГХЦГ, ГХЦГ (23—28%) и ГХЦГ (84,6%) при разведении 1 : 10 000. Воздействие этих растворов продолжалось в течение 10; 20; 30; 60 мин. При обработке яиц 10—50% ДДТ, ГХЦГ (23—28%) наблюдалось почти полное отрождение личинок. При действии на яйца 40—50% ГХЦГ (84,6%) вылуплялось 88—95% личинок при этом из одиночных яиц отрождалось меньше личинок, чем из яиц, расположенных в несколько слоев в кладке. Воздействие этих веществ на одиночные яйца оказывалось несколько сильнее, чем в кладке, и появление личинок из них происходило позднее (на 3—10 дней позже, чем в контроле). При этом замедленное развитие зародышей проявлялось в большей степени при обработке свежееотложенных яиц (светлой окраски) и в меньшей степени — зрелых яиц (коричневого цвета). Повидимому, оболочка яиц (особенно зрелых) защищает зародыши от вредного действия инсектицидов.

При изучении эффективности действия ДДТ и ГХЦГ на личинок в лабораторных условиях применялись растворы: 20% ДДТ, 20 и 30% ГХЦГ, 20 и 30% ГХЦГ (23—28%) и 20 и 30% ГХЦГ (84,6%) при том же разведении и с той же экспозицией. Опыты проводились над личинками: *Simulia reptans* var. *galeratum* Edw. (преобладал), *S. argyreatum* Mg., *S. venustum* var. *austeni* Edw., *S. ornatum* Mg., *S. tuberosum* Lundstr., *S. morsitans* Edw. Температура воды в опытах колебалась в пределах 17—22°. Личинки оказались весьма чувствительными к этим ядам. В табл. 1 инсектициды расположены в порядке возрастающей токсичности по силе и скорости действия. Наименьшая гибель личинок отмечена при действии 20% ДДТ: после 10-минутной обработки погибло 81,5% личинок через 13—14 час. Наиболь-

Количество погибших личинок (в %) в часы после обработки
(по данным 78 опытов)

| Инсектицид | Экспозиция мин. | Срок наступления гибели личинок, в час. | | | | | | | |
|-------------------|-----------------|---|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 0—1 | 1—2 | 3—4 | 5—6 | 7—8 | 9—10 | 11—12 | 13—14 |
| 20% ДДТ | 10 | 0 | 0 | 10,0 | 12,3 | 41,0 | 52,2 | 69,0 | 81,0 |
| | 20 | 0 | 0 | 18,6 | 23,6 | 47,0 | 62,4 | 75,6 | 91,0 |
| | 30 | 0 | 8,2 | 21,3 | 37,2 | 54,2 | 81,0 | 93,0 | 100,0 |
| | 60 | 17,7 | 25,4 | 47,7 | 73,4 | 84,0 | 100,0 | | |
| Контроль | | 11,8 | 18,4 | 21,3 | 31,7 | 47,0 | 59,4 | 64,3 | 76,8 |
| 20% ГХЦГ | 10 | 9,3 | 22,3 | 51,1 | 76,8 | 80,0 | 100,0 | | |
| | 20 | 24,2 | 37,5 | 61,1 | 77,7 | 85,0 | 100,0 | | |
| | 30 | 26,4 | 41,6 | 84,2 | 80,0 | 94,1 | 100,0 | | |
| | 60 | 30,7 | 59,8 | 86,2 | 94,8 | 100,0 | | | |
| Контроль | | 12,2 | 19,4 | 22,7 | 34,7 | 50,2 | 64,0 | | |
| 30% ГХЦГ | 10 | 17,2 | 41,2 | 61,1 | 86,2 | 95,0 | 98,0 | | |
| | 20 | 28,3 | 42,3 | 57,1 | 77,7 | 91,2 | 100,0 | | |
| | 30 | 39,9 | 74,6 | 87,7 | 93,6 | 100,0 | | | |
| | 60 | 53,6 | 86,1 | 87,2 | 100,0 | | | | |
| Контроль | | 13,6 | 15,4 | 28,0 | 31,1 | 57,7 | 58,0 | | |
| 20% ГХЦГ (23—28%) | 10 | 14,2 | 36,0 | 50,0 | 77,2 | 86,3 | 100,0 | | |
| | 20 | 18,0 | 34,9 | 66,8 | 78,6 | 90,0 | 100,0 | | |
| | 30 | 30,0 | 58,1 | 70,8 | 98,8 | 100,0 | | | |
| | 60 | 41,3 | 62,9 | 82,8 | 100,0 | | | | |
| Контроль | | | 5,5 | 30,9 | 41,0 | 45,0 | 97,2 | | |
| 30% ГХЦГ (23—28%) | 10 | 16,0 | 60,2 | 98,0 | 99,3 | 100,0 | | | |
| | 20 | 40,0 | 94,1 | 100,0 | | | | | |
| | 30 | 90,0 | 90,9 | 100,0 | | | | | |
| | 60 | 90,1 | 97,0 | 100,0 | | | | | |
| Контроль | | | 4,6 | 13,8 | | 64,3 | | | |
| 20% ГХЦГ (84,6%) | 10 | 16,2 | 48,2 | 70,0 | 85,5 | 100,0 | | | |
| | 20 | 36,6 | 53,3 | 71,0 | 91,4 | 100,0 | | | |
| | 30 | 52,0 | 81,0 | 87,0 | 92,1 | 100,0 | | | |
| | 60 | 56,0 | 87,0 | 90,0 | 100,0 | | | | |
| Контроль | | | 20,0 | 30,0 | 42,4 | | 50,0 | | |
| 30% ГХЦГ (84,6%) | 10 | 25,0 | 67,8 | 79,1 | 87,5 | 100,0 | | | |
| | 20 | 35,7 | 68,8 | 86,4 | 100,0 | | | | |
| | 30 | 57,0 | 78,2 | 94,8 | 100,0 | | | | |
| | 60 | 60,3 | 88,3 | 100,0 | | | | | |
| Контроль | | 13,6 | 25,0 | 33,3 | 33,3 | 35,4 | | | |

шая их смертность и в короткие сроки наблюдалась при действии ГХЦГ (84,6%): после 10-минутной обработки гибель 100% личинок наступала через 7—8 час. По мере повышения продолжительности действия растворов и их концентрации сроки выживаемости личинок сокращались. На эффективность обработки влияла и температура воды: при 20—22° наблюдалась бо́льшая смертность личинок и в более короткие сроки (на 1—3 часа раньше), чем при температуре 17—18°. Личинки младших возрастов проявили бо́лее высокую чувствительность к инсектицидам и погибли на 1—2 часа раньше, чем зрелые.

Полевые опыты по борьбе с водными фазами мошек проводились в ручьях окрестностей г. Петрозаводска. С этой целью у истока ручья в течение определенного времени вливалось определенное количество раствора.

28 V 1954 г. нами обработан ручей (длиною 500 м) 20% ДДТ в течение 25 мин. (конечное разведение 1 : 10 000). Ручей был населен на всем про-

жении (большая плотность в истоке) личинками и куколками *Eus. latipes* Mg., *S. truncatum* Lundstr., *S. ornatum*. Из других беспозвоночных животных встречались ручейники, поденки, моллюски. В результате обработки почти все личинки через 30—50 мин. открепилась от субстрата. Молодых личинок, соединенных друг с другом нитями, колыхалось в толще воды. 21 личинка из 100, взятых для проверки, слегка сокращалась. Через 20 час. в толще воды не оказалось личинок. Повидимому, их снесло течением. Проведенная обработка (и все последующие) не уничтожила яиц куколок. Остались в живых беспозвоночные животные: моллюски, водяные ослики, поденки, ручейники. При обследовании этого ручья в 1955 г. мы обнаружили личинок и куколок *Eus. richteri* End., *E. bicornis* Dz., тогда как преобладающие в 1954 г. по численности *E. latipes*, *S. truncatum* встречались единично. У первых двух видов ко времени обработки в 1954 г. уже произошел массовый вылет, и в ручье находились только яйца, из которых в 1955 г. и отродилось значительное количество личинок. Что же касается *E. latipes* *S. truncatum*, то, поскольку в момент обработки они находились в фазе личинок, оказавшихся наиболее чувствительными к инсектициду, обработка 1954 г. особенно губительно сказалась именно на них. Поэтому численность их в 1955 г. резко упала.

23 VI 1955 г. ручей был снова обработан 20% ГХЦГ. Раствор вливали в исток в течение 20 мин. с такой скоростью, чтобы конечное разведение составлялось 1 : 100 000. Температура воды 19°. Через 10 мин. после опыта на учетной площадке, расположенной у стока ручья, насчитывалось 4,6% личинок, в 100 м 5,0%, в 180 м 5,3%, в 500 м личинки не обнаружены. Кроме того, большое количество личинок (как и в предыдущем опыте) находилось в толще воды. Личинки исчезли через сутки, и только в августе появились мелкие личинки видов, которые в момент обработки находились в фазе яйца или куколки.

29 VI был обработан родник (длиною около 2 км) 20% ГХЦГ в течение 3 мин. (при разведении 1 : 1 000 000). Температура воды у истока была 6°, в 1 км ниже по течению 8,5°, в устье 13,5°. У истока и в среднем течении встречались личинки и куколки *E. bicornis*, *A. latipes*, в устье — *S. truncatum*. Первые же минуты после опыта не было найдено личинок, прикрепленных к субстрату. Лишь 2 личинки из 100, собранных в толще воды, были живые. Летом в роднике личинок не находили. В августе появились личинки, отродившиеся из яиц.

На взрослых мошках изучалась токсичность 2% ГХЦГ, ГХЦГ (23—28%), ГХЦГ (84,6%). В лабораторных условиях этими растворами слегка смазывали кожу теленка, с которой контактировали взрослые *S. reptans* var. *galeratum*. Опыты показали, что у голодных самок при действии 2% ГХЦГ в течение 3—5 сек. паралич наступал через 30 мин., гибель через 1 час; напивавшихся — паралич через 50—60 мин., гибель через 2 часа. При контактировании с 2% ГХЦГ (23—28%) у голодных самок паралич наблюдался через 20—30 мин., смерть через 1,5 часа. В опыте с 2% ГХЦГ (84,6%) у голодных самок паралич наступал через 10—15 мин., смерть через 30—40 мин., у сытых — паралич через 20—40 мин., гибель через 1 час. Таким образом, взрослые мошки оказались высокочувствительными к испытываемым инсектицидам, причем голодные самки в значительно большей степени, чем напивавшиеся.

В природных условиях использовалась лошадь, которой раствором 2% ГХЦГ слегка протирали живот, грудь, шею (места преимущественной локализации мошек). Оказалось, что в течение 4—5 час. мошки (главным образом *S. reptans* var. *galeratum*) не садились на обработанный участок. Через 18—20 час. единичные самки пытались садиться (делали короткие перебежки). Мошки после поимки с обработанных участков погибали через 5—6 час., с контрольной лошади через 9—10 час. Через 40—48 час. самки уже в большем количестве садились на обработанный участок. Однако с подопытной лошади (и вокруг нее) было собрано (при помощи по-

лога) вдвое меньше мошек, чем с необработанной. На обработанных участках лошади очень небольшое количество мошек пыталось приступить к кровососанию. Эти мошки были пойманы и погибли через 4—5 час., контрольные — через 9—11 час. Через 3—4 суток на подопытную и контрольную лошадей нападало почти одинаковое количество мошек.

Институт биологии
Карело-Финского филиала
Академии наук СССР

Поступило
19 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ C. M. Gjullin, D. A. Sleeper, D. A. Husman, J. Econ. Entom., 42 (2), 392 (1949). ² C. M. Gjullin, O. B. Cope, B. F. Quisenberry, J. Econ. Entom., 42 (1), 100 (1949). ³ C. M. Gjullin, H. F. Cross, K. H. Applewhite, J. Econ. Entom., 43 (5), 696 (1950). ⁴ B. Hocking, C. R. Twinn, W. C. Duffie, Sci. Agric., 29 (2), 63 (1949). ⁵ B. Hocking, Sci. Agric., 30, 489 (1950). ⁶ B. Hocking, W. R. Richards, Bull. Entom. Res., 43, 237 (1952). ⁷ C. H. Hoffman, H. K. Towney et al., Econ. Monog., 19 (7), 24 (1949). ⁸ J. B. Kindler, F. R. Regan, Mosc. News, 9, 108 (1949).

Ю. С. БОЧАРОВ

РАЗВИТИЕ СЛОЕВ ЭПИДЕРМИСА ЧЕЛОВЕКА И ЧАСТИЧНАЯ ИХ РЕДУКЦИЯ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузену 21 II 1956)

В дефинитивном эпидермисе человека и всех амниот различаются: базальный слой, шиповатые клетки, зернистый и роговой слои. Кроме того, определенные периоды эмбрионального развития наблюдается образование слоев перидермы и нескольких слоев так называемых промежуточных слоев. Принято считать, что промежуточные клетки в дальнейшем дифференцируются в шиповатые. Однако, по наблюдениям Н. А. Диомидовой⁽¹⁾, промежуточные клетки гибнут и опадают в период редукции эпидермиса. Редукция эпидермиса описана у ряда млекопитающих животных⁽²⁻⁵⁾. У человека редукция эпидермиса не была отмечена.

Герминативным слоем эпидермиса считается его базальный слой. В противоположность этому мнению, было высказано предположение⁽⁶⁾, что истинными герминативными слоями являются шиповатые, а базальный слой сам пополняется за счет шиповатых клеток.

Нами было изучено происхождение и развитие отдельных слоев эпидермиса у человека. Для исследования использована кожа 62 зародышей, плодов и новорожденных. В возрастном отношении материал охватывал период внутриутробного развития, начиная с 5 недели беременности. Кожа бралась с головы, груди, живота, ладони, ступни, бедра и голени. Сосочки кожи фиксировались в формалине и в жидкости Гелли. Парафиновые срезы толщиной в 5 μ окрашивались железным гематоксилином по Гейденхайну, азур-эозином по Нохт-Максимову, пикро-нигрозином по Унна и одним голубым эозином-оранжем G по Мартинотти. Толщина эпидермиса измерялась окулярным микрометром на срезах кожи одинаковой фиксации. Производился подсчет митозов в отдельных слоях эпидермиса.

Дифференцировка эктодермального эпителия в многослойный эпидермис у человека начинается с образования перидермы. Клетки перидермы образуются путем митотических делений клеток эктодермы. У 5, 6 и 7-недельных зародышей на поверхности эктодермального эпителия видны разобщенные группы перидермальных клеток. В начале 3-го месяца перидерма уже сплошным слоем покрывает все тело зародыша. Эктодермальный эпителий, отделив перидерму, становится базальным слоем эпидермиса.

Клетки перидермы вначале сильно уплощены. До 9 недели развития в них наблюдаются редкие митозы. К концу 3 месяца вдоль границ перидермальных клеток обособляется слой эктоплазмы, окрашивающийся по Мартинотти в светлоголубой цвет, а в центре клеток появляются крупные вакуоли. Размеры вакуолей увеличиваются, отчего центральные части клеток характерно выпячиваются над наружной поверхностью перидермального слоя (см. рис. 1). Цитоплазма с лежащим в ней ядром собирается у основания клеток. В конце 4 месяца внутриутробного периода вакуоли

в клетках перидермы исчезают, цитоплазма становится резко оксифильной, ядра пикнотизируются. К этому времени под перидермой уже имеются 2—3 слоя промежуточных клеток. Одиночные промежуточные клетки появляются на 10 неделе внутриутробного периода. Краухер (7) описывает образование промежуточных слоев эпидермиса путем прямого деления клеток базального слоя. По нашим наблюдениям, промежуточные клетки во всех участках кожи образуются за счет митотических делений базальных клеток.

Молодые промежуточные клетки мельче клеток базального слоя и богаты цитоплазмой. В конце 3 месяца внутриутробного периода в них, так же как и в клетках перидермы, появляются крупные вакуоли. Вокруг вакуолизированных промежуточных клеток обособляется слой эктоплазмы (см. рис. 1).

В первом, самом нижнем промежуточном слое встречаются митозы. По сравнению с базальным слоем митотическая активность промежуточных



Рис. 1

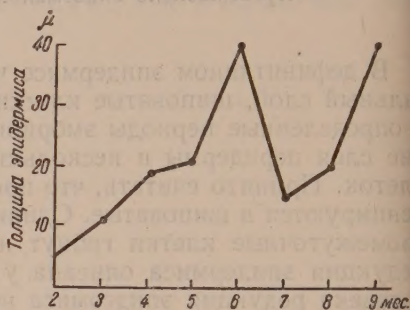


Рис. 2

Рис. 1. Эпидермис предплечья 14-недельного плода. Окраска железным гематоксилином 90 × 10

Рис. 2. Изменения средней толщины эпидермиса зародышей и плодов человека во внутриутробном периоде

клеток незначительна. В базальном слое эпидермиса ладони 4-месячного плода на 1818 клеток найдено 23 митоза, т. е. 1 митоз на 79 клеток, а в промежуточных слоях того же участка на 1228 клеток — всего 2 митоза, т. е. 1 митоз на 614 клеток. В эпидермисе голени на 2301 клетку базального слоя найдено 43 митоза (1 митоз на 53 клетки), а на 1455 промежуточных клеток — 6 митозов (1 митоз на 242 клетки). В коже 5-месячных плодов деления промежуточных клеток не наблюдалось. В это время поверхностно лежащие промежуточные клетки начинают ороговеть и превращаются в толстые чешуи, в которых бывают видны дегенерирующие ядра. В коже головы 6-месячных плодов ороговетьшие промежуточные клетки пластинами отделяются от эпидермиса. Одновременно происходит отмирание нижележащих промежуточных клеток, сопровождающееся увеличением в них вакуолей и пикнозом ядер.

Таким образом, редукция промежуточных слоев эпидермиса, наблюдаемая при развитии млекопитающих животных, происходит и у человека.

Подсчет клеточных слоев и измерения толщины эпидермиса подтверждают эти наблюдения. Как видно из рис. 2, до 6 месяца внутриутробного развития толщина эпидермиса обволосенных участков кожи непрерывно возрастает. В конце 6 месяца эпидермис этих участков имеет толщину 40—42 μ и состоит из 5—6 клеточных слоев. В 7 месяце толщина эпидермиса уменьшается до 9,6—24 μ, а число клеточных слоев в нем варьирует от 2 до 5.

В период редукции эпидермиса над его базальным слоем появляются уппы шиповатых клеток (см. рис. 3).

За счет развития шиповатых слоев, замещающих промежуточные, толщина эпидермиса вновь возрастает, местами достигая в 9 месяце 64 μ . При этом число клеточных слоев увеличивается до 7.

Шиповатые клетки, как показали наши наблюдения, образуются в результате митотических делений базальных клеток. В отличие от промежуточных, сами шиповатые клетки проявляют большую митотическую активность.

В эпидермисе с головы новорожденного на 1248 клеток базального слоя мы нашли 39 митозов (1 митоз на 32 клетки), а на 1165 шиповатых клеток — 1 митозов, т. е. 1 митоз на 41 клетку.

Митозы наблюдаются лишь в 2 нижних слоях шиповатых клеток. Поверхностно лежащие шиповатые клетки дифференцируются в зернистые. В них появляются гранулы каратогиалина. При окраске по Унна и Маринотти можно наблюдать постепенное изменение кератогиалиновых гранул, которые в наружной части клеток начинают окисливаться так же, как и ратин. За счет слияния анул на поверхности зернистых клеток образуется тонкий пласт кератина.

Роговой слой состоит из целых ороговевших

клеток, а из тончайших пластин кератина, которые располагаются пачками или столбцами. Толщина отдельной пластины не превышает толщины кератогиалиновых гранул. Можно видеть пластины кератина, которые по своей конфигурации представляют как бы слепки с поверхности лежащей под ними зернистой клетки (см. рис. 4). Края пластин соответствуют краям зернистых клеток. Представляется несомненным, что серии кератиновых пластин одного столбца отделены одной зернистой клеткой.

Эти наблюдения позволяют думать, что зернистые клетки функционируют как секретирующие клетки. Они вырабатывают кератогиалин, который трансформируется в кератин и отделяется с поверхности клеток.

Кератинизация и включение в роговой слой целых клеток происходит лишь в коже ладони и ступни, где зернистые клетки расположены в нескольких слоях. Повидимому, начавшееся отделение кератина нижележащими клетками затрудняет питание зернистых клеток верхних слоев, в результате чего последние отмирают, и кератин остается заключенным в самом теле клетки.

Таким образом, при развитии эпидермиса человека его базальный слой продуцирует три клеточные генерации: перидерму, промежуточные и шиповатые клетки. Перидермальные и промежуточные клетки обладают существенным сходством в морфологической структуре и являются провизорными образованиями. В период частичной редукции эпидермиса промежуточные клетки гибнут и замещаются шиповатыми слоями. Роговой слой эпидермиса



Рис. 3. Эпидермис головы 6-месячного плода. Окраска по Маринотти. 90 \times 10

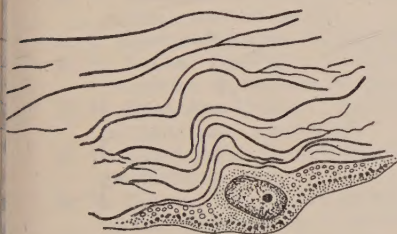


Рис. 4. Зернистая клетка и отделяемые ею пластины кератина из эпидермиса головы новорожденного. Окраска пикро-нигрозином по Унна, 90 \times 15

возникает в результате секреторной деятельности зернистых клеток. Последний вывод подтверждается данными ^(8,9), появившимися в литературе в период подготовки настоящей работы к печати.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Диомидова, Тр. Инст. морфолог. животн. им. Северцова, в. 4, 3 (1951).
² Н. А. Диомидова, Зоол. журн., 32, в. 4, 684 (1953). ³ D. A. Fraser, Anat. Rec., 38, № 2, 203 (1928). ⁴ H. F. Gibbs, Proc. Zool. Soc., 108, Ser. B, 3, 611 (1938).
⁵ J. Hanson, J. Anat., 81, № 2, 174 (1947). ⁶ T. J. Eichenlaub, R. A. Osborn, Arch. Derm. and Syph., 64, № 6, 700 (1951). ⁷ G. Kraucher, Zs. f. mikr. Anat. Forsch., 26, 28 (1931). ⁸ M. G. Menefee, Anat. Rec., 122, № 2, 181 (1955). ⁹ E. L. Laden, I. Linden, J. O. Erickson, Arch. Dermat., 71, № 2, 219 (1955).